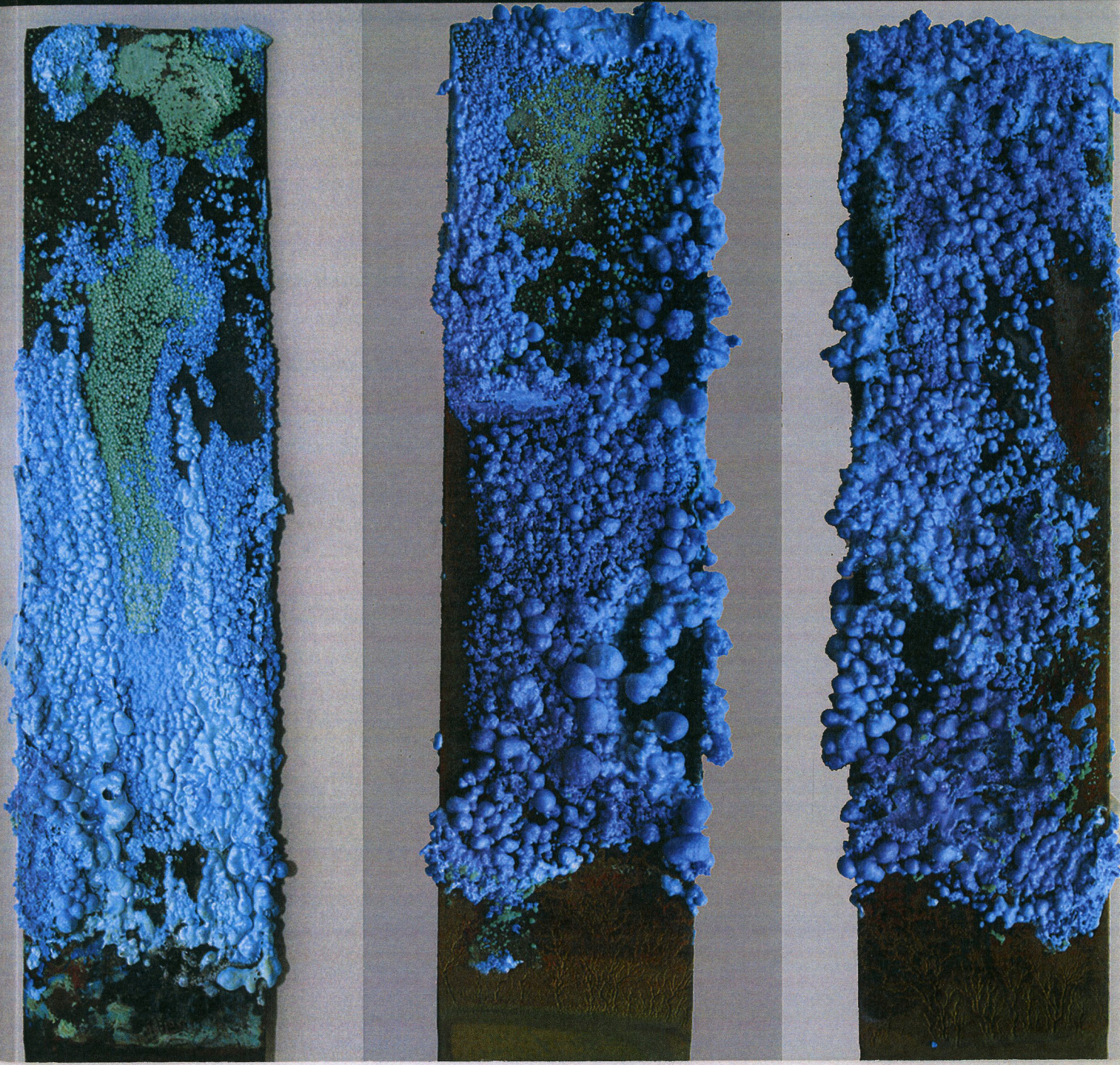


Fatto d'Archimia

Ministerio
de Educación, Cultura
y Deporte

Los pigmentos artificiales en las técnicas pictóricas



Coordinación científica:

Marián del Egidio
Stefanos Kroustallis

Coordinación de la publicación:

Celia Diego
María Domingo
Iolanda Muíña

Corrección de textos:

Ana Costalago



MINISTERIO
DE EDUCACION, CULTURA
Y DEPORTE

Edita:

© SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA
Subdirección General
de Documentación y Publicaciones

© De los textos e imágenes: sus autores

NIPO: 030-12-092-9
ISBN: 978-84-8181-506-1
Depósito legal: M-11606-2012

Imprime: Villena Artes Gráficas
Papel reciclado

ÍNDICE

	Pág.
Prólogo	7
Artificio y artificial: una breve introducción	9
Stefanos Kroustallis y Marián del Egido	
Fatto d'Archimia: alchemy and artificial pigments	13
Mark Clarke	
Química moderna y producción de nuevos pigmentos	25
Margarita San Andrés Moya	
El color de las palabras: problemas terminológicos e identificación de los pigmentos artificiales	53
Stefanos Kroustallis	
Colores de artificio: comercio y producción en España hasta 1800	69
Rocío Bruquetas	
Las técnicas analíticas de estudio de los pigmentos artificiales: identificación e interpretación en obras reales	83
Marisa Gómez	
Practical considerations for creating historically accurate reconstructions	105
Leslie Carlyle	
Types of dry-process artificial arsenic sulphide pigments in cultural heritage	119
Günter Grundmann y Mark Richter	
Memory and matter of cultural heritage: lead, tin and antimony based yellow pigments	145
Ulderico Santamaria, Giorgia Agresti y Claudia Pelosi	
Red Lake Pigments: Sources and Characterisation	157
Jo Kirby	
El bermellón de Almadén: de Plinio a Goya	171
Rocío Bruquetas Galán	
The making of vermilion in medieval Europe: historically accurate reconstructions from <i>The book on how to make colours</i>	181
Maria João Melo y Catarina Miguel	

Verdigrís. Terminología y recetas de preparación	197
Margarita San Andrés, Natalia Sancho, Sonia Santos y José Manuel de la Roja	
Patrones de identificación del verdigrís: elaboración a partir de la reproducción de recetas antiguas	235
Margarita San Andrés, José Manuel de la Roja, Sonia Santos y Natalia Sancho	
Maya blue studies in relation to history and archeology	259
Manuel Sánchez del Río	
Los azules de cobalto	273
Marisa Gómez, Ruth Chércoles y Margarita San Andrés	
Artificial black pigment. The case of Frankfurter Schwarz / Frankfurt Black / Noir de Francfort / Frankfort Zwart / Negro de Frankfurt	293
Ad Stijnman	

Química moderna y producción de nuevos pigmentos

Margarita San Andrés Moya

Facultad de Bellas Artes. Departamento de Pintura (Pintura y Restauración)

Universidad Complutense de Madrid

msam@art.ucm.es

Resumen

El nacimiento de la química moderna y su desarrollo a lo largo de los siglos XVIII y XIX se produce con una gran fuerza. Desde sus inicios abarca no solo cuestiones de tipo conceptual sino que, además, tuvo un planteamiento eminentemente práctico, intentando dar solución a las necesidades planteadas por la sociedad. Dentro de este contexto, se abordaron cuestiones relacionadas con la síntesis de nuevos pigmentos, mejoras en los procesos de tinción de tejidos y finalmente la obtención de nuevos colorantes de origen totalmente sintético. En estos logros participaron muchos de los más eminentes químicos que han protagonizado esta etapa de la historia de la química, logrando no solo la obtención de nuevos materiales pictóricos sino que también mostrando interés por las aplicaciones de sus conocimientos al estudio de los materiales utilizados en la Antigüedad.

Palabras clave

Química moderna, pigmentos sintéticos, colorantes sintéticos, procesos de tinción, elementos químicos.

Abstract

The birth of modern chemistry and its development throughout eighteenth and nineteenth centuries takes place with great strength. From its beginning it encompasses not only issues of concept, but also had a very practical approach, trying to solve the needs expressed by society. Within this context, took place the development of issues related to the synthesis of new pigments, the improvements in the processes of fabrics staining and the obtaining of new totally synthetic dyes. In these achievements took part many of the most eminent chemists who have shaped this stage of the history of chemistry. These researchers not only achieved new pictorial materials, but also showed great interest in the application of their knowledge to the study of materials used in Antiquity.

Keywords

Modern chemistry, synthetic pigments, synthetic dyes, dying process, chemical elements.

Introducción

Desde sus orígenes, la alquimia ha proporcionado numerosos materiales para su uso como pigmentos y colorantes (SAN ANDRÉS, SANCHE, DE LA ROJA, 2010; BALL, 2001; DELAMARE, GUINEAU, 2000; STILLMAN, 1960). Más adelante, el nacimiento de la química moderna y el desarrollo del método científico tuvieron importantes repercusiones en la síntesis de nuevos productos de interés en el ámbito artístico. Las principales consecuencias de estas aportaciones fueron, por una parte, una mayor disponibilidad de productos, muchos de ellos de precio más asequible, y por otra, la sustitución paulatina de ciertos pigmentos y colorantes cuyo uso había resultado muy habitual en los siglos anteriores.

La denominación del siglo de las luces o de la ilustración es un claro reflejo de la evolución experimentada durante el siglo XVIII en todos los ámbitos del conocimiento. En física, óptica, matemáticas, botánica y mineralogía los avances fueron espectaculares y, dentro de este contexto, surge la química moderna. El nacimiento de esta nueva ciencia se produce con una gran fuerza y, a lo largo de este siglo, su evolución resulta espectacular. Sin embargo, sus inicios no fueron fáciles, puesto que en un principio todavía se la relacionaba con la antigua alquimia asociada a la aplicación de recetas basadas en conocimientos empíricos y, en algunos casos, con fines fraudulentos. Por otra parte, su consolidación como disciplina académica tuvo ciertas dificultades, debido a su tradicional vinculación con diversas prácticas artesanales como: minería, metalurgia, vidriería y tintorería. Finalmente, la separación entre Ciencia y Artes se logró estableciendo la división entre "Química Pura o Fundamental" y "Química Aplicada"; diferenciación que es introducida por el químico sueco Johann Gottschalk Wallerius (1709-1785), a mediados del siglo XVIII y que fue difundida a principios del siglo XIX. Esta división hizo posible implantar el estatus de la química como ciencia y, al mismo tiempo, mantener y ampliar el discurso en torno a sus aportaciones a la sociedad.

Con el fin de lograr este reconocimiento social y, al mismo tiempo un apoyo institucional, los químicos de este siglo mostraron especial preocupación en demostrar la relación existente entre la química y otras disciplinas muy valoradas, tales como, medicina, agricultura, minería y las diferentes actividades artesanales. Dentro de este contexto se publicaron numerosos libros en cuyos títulos figuraba el epígrafe *Química aplicada a las Artes de...* Por otra parte, poco a poco los químicos empezaron a

desempeñar ciertos cargos de responsabilidad dentro de la administración pública, especialmente aquellos vinculados a la industria, la agricultura y el armamento. Incluso llegaron a ocupar puestos políticos importantes, normalmente relacionados con la aplicación práctica de sus conocimientos (BERTOMEU SÁNCHEZ, GARCÍA BELMAR, 2006).

Durante los siglos XVIII y XIX se siguió manteniendo el uso de muchos de los materiales coloreados utilizados en los siglos anteriores, tanto de origen natural como de origen sintético. Sin embargo, algunos presentaban el inconveniente de su elevado precio, tal es el caso de ciertos pigmentos (azul lapislázuli) y colorantes, otros mostraban alta toxicidad (blanco de plomo), a lo que hay que añadir que algunos resultaban inestables en determinadas condiciones (azul esmalte, verdigris). Estas razones propiciaron la búsqueda de sustitutos. Como no podía ser de otra manera, eminentes químicos de estos siglos se interesaron por los materiales artísticos y se dedicaron a la búsqueda de nuevos pigmentos y colorantes. Respecto a los segundos, se multiplicaron los esfuerzos para mejorar y sistematizar los procesos de tinción de tejidos (HOFENK DE GRAAFF, 2004: 2-13).

Pero no solo la obtención de nuevos materiales suscitó el interés de estos profesionales. Los numerosos hallazgos arqueológicos, que tuvieron lugar a finales del siglo XVIII y durante el siglo XIX, impulsaron otras líneas de trabajo en torno al estudio de los componentes de las obras de arte. A todo lo anterior hay que añadir el nacimiento de los principales museos europeos, como instituciones en las que se custodian importantes colecciones artísticas para su conservación, investigación y exposición. Todas estas circunstancias favorecieron la colaboración entre ilustres químicos e historiadores para atender cuestiones relacionadas con la conservación y restauración de obras de arte; tal es el caso de Guyton de Morveau, Berthollet y Chaptal, reconocidos químicos que han sido protagonistas de la historia de esta ciencia y a los que más adelante se hará nuevamente referencia (GÓMEZ, 1998: 66-67; MACARRÓN, 2002: 156-159 y 211-213).

Por otra parte, este conjunto de hechos históricos, sociales, científicos e industriales, todos ellos relacionados con el arte y los oficios artísticos, y en los que los conocimientos químicos estaban muy implicados, dio lugar a una interesante producción bibliográfica. Algunas de estas publicaciones tenían por objetivo poner de manifiesto las aportaciones de la química a otras profesiones; tal es el caso de los textos relacionados

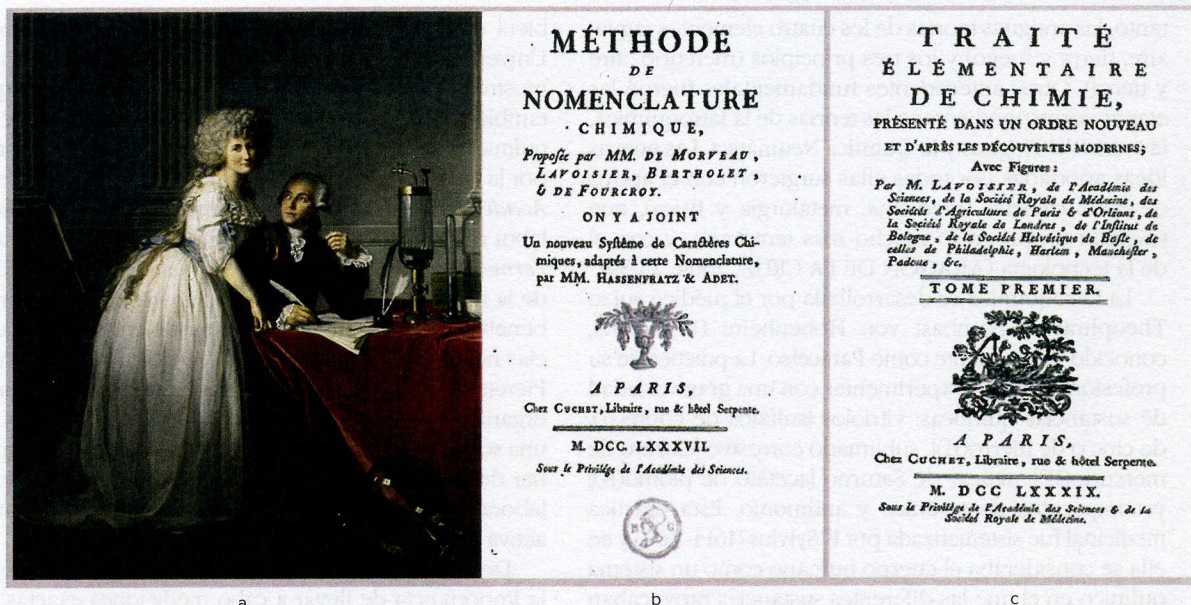


Figura 1. a) Antoine Lavoisier y su esposa, Marie Paulze (Jacques-Louis David, 1788); b) Método de Nomenclatura Química de A. Lavoisier, G. de Morveau, C. L. Berthollet y A. Fourcroy; c) Tratado elemental de Química de A. Lavoisier (Tomo Primero).

con la industria de los colorantes y las técnicas de tinción. Otras estaban dedicadas de forma exclusiva a la descripción del comportamiento físico y químico de los materiales pictóricos y su relación con las técnicas pictóricas. Asimismo, se elaboraron informes relacionados con los pigmentos identificados en restos arqueológicos (BORDINI, 1995: 101-188).

Dentro de este interés creciente por el estudio de los materiales utilizados en el arte antiguo (clásico, medieval, renacimiento y barroco) surgen ciertos textos dedicados a su descripción, pero con la particularidad de estar contextualizados dentro de las distintas épocas en las que estos materiales fueron utilizados. Algunos de ellos son de obligada consulta para los investigadores interesados en el estudio de los materiales pictóricos y el arte tradicionales; entre ellos se destacan los escritos por Mary P. Merrifield (1849) y Charles L. Eastlake (1847) (MERRIFIELD, 1999; EASTLAKE, 1960).

También hay que destacar que las industrias relacionadas con la producción de materiales pictóricos, incorporan casi de manera inmediata los conocimientos y métodos desarrollados por los químicos. Dentro de este ámbito resulta de interés la consulta de patentes relacionadas con las nuevas invenciones (SAN ANDRÉS MOYA, GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, 2008). Igualmente, los catálogos elaborados por los fabricantes de productos artísticos aportan mucha información sobre

los materiales utilizados, especialmente, a partir del siglo XIX (<http://www.npg.org.uk/research/programmes/directory-of-suppliers.php>).

Evidentemente las primeras contribuciones de la química al campo del arte y los oficios artísticos, pueden ser consideradas los antecedentes de lo que acontecerá en el siglo XX. Aunque en la actualidad esta relación es indiscutible y ha proporcionado nuevas "formas de expresión" al arte moderno (GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, SAN ANDRÉS, BLASCO, 2010), no cabe duda de que estas primeras aportaciones marcaron importantes hitos en la historia de la pintura y en la industrialización de los procesos de tinción, por lo que merecen ser revisadas.

Antecedentes y nacimiento de la química moderna. Método científico y divulgación de la información

Aunque el nacimiento de la química moderna se asocia a la figura de Antoine Lavoisier (1743-1794), hay que indicar que tuvo importantes predecesores, entre los que se pueden destacar Francis Bacon (1561-1626), pionero en la definición del método científico, y Robert Boyle (1627-1691) que, en su publicación del año 1661 *The Sceptical Chemist*, introduce la idea de elemento químico tal y como lo conocemos actualmente, descartando, por

tanto, las antiguas teorías de los cuatro elementos (agua, aire, tierra y fuego) y los tres principios (mercurio, aire y tierra). Otros antecedentes fundamentales fueron las etapas correspondientes a las teorías de la Iatroquímica, la teoría del Flogisto y la Química Neumática. Las nuevas ideas aportadas por todas ellas surgieron con el apoyo de otras ciencias (medicina, metalurgia y física), que tuvieron un progreso mucho más temprano, y con el de la tecnología (ARAGÓN DE LA CRUZ, 2004: 25-39).

La Iatroquímica es desarrollada por el médico suizo Theophrastus Bombast von Hohenheim (1493-1541), conocido vulgarmente como Paracelso. La práctica de su profesión le llevó a experimentar con una gran variedad de sustancias químicas: vitriolos [sulfatos de cobre(II), de cinc o de hierro(II)], sublimado corrosivo [cloruro de mercurio(II)], azúcar de Saturno [acetato de plomo(II)] y compuestos de arsénico y antimonio. Esta práctica medicinal fue sistematizada por F. Sylvius (1614-1672) y en ella se consideraba el cuerpo humano como un sistema químico en el que las diferentes sustancias provocaban reacciones que permitían su curación. Con esta finalidad, se logró un avance importante en la preparación de compuestos químicos.

La teoría del Flogisto¹, introducida a finales del siglo xvii, gira en torno al estudio de las propiedades de los metales (maleabilidad, ductilidad, conductibilidad del calor, brillo) y la transformación que experimentan en su cal² correspondiente. Esta teoría resultó muy útil en el campo de la metalurgia y su aplicación favoreció el descubrimiento de nuevos metales.

La Química Neumática surge a comienzo del siglo xviii y se centra en el estudio de los gases. Las técnicas experimentales aplicadas permitían recoger los gases procedentes de reacciones químicas e identificarlos.

A pesar de los importantes avances que supusieron estas teorías, fueron las aportaciones de Antoine Lavoisier las que proporcionaron la base de la química actual ya que, gracias a sus contribuciones, ésta adquiere el lenguaje y los conceptos básicos necesarios para su transformación en una ciencia plenamente reconocida.

Lavoisier nació en París en 1743 y, desde su nacimiento, gozó de una posición económica y un estatus social privilegiados. Era hijo de un reconocido abogado parisino que muy temprano se preocupó de que reci-

biera una esmerada educación. Estudió Derecho en la Universidad de París, pero ya en su época universitaria mostró un especial interés por las ciencias, por lo que también recibió formación en botánica, matemáticas, química y geología. Pronto manifestó un gran entusiasmo por la química y en 1766 es nombrado académico de la *Académie Royal des Sciences* como reconocimiento a la labor realizada con tan sólo 23 años. Su pertenencia a la *Ferme Générale*, organización de financieros encargados de la recaudación de impuestos, le generó importantes beneficios aunque finalmente le supusieron consecuencias nefastas³. Además, su matrimonio con Marie-Anne Pierette Paulze, hija de otro miembro de esta misma organización, hizo que durante toda su vida gozara de una solvente situación económica que le permitió disponer del mejor laboratorio privado de la época. En este laboratorio Lavoisier realizaba sus experimentos con la activa colaboración de su mujer (fig. 1a).

Desde los inicios de sus trabajos fue consciente de la importancia de llevar a cabo mediciones exactas de las sustancias con las que realizaba sus experimentos. Además, todos ellos los planteaba después de hacer una rigurosa revisión bibliográfica sobre el tema y de planear con anticipación y con todo detalle lo que esperaba conseguir, así como la forma de llevar a cabo la experimentación. Su uso sistemático de la balanza fue la base de sus grandes aportaciones (LEICESTER, 1967: 167-179).

La labor de Lavoisier introdujo un orden y una sistemática en el trabajo de los químicos; sin embargo, la caótica situación existente en torno a la denominación de las sustancias estaba todavía sin resolver. El mundo de la Ciencia estaba lleno de palabras exóticas y oscuras de difícil comprensión y de muy variados orígenes. Algunas sustancias eran nombradas según su procedencia, otras se conocían por el nombre de su inventor, otras por sus efectos medicinales, otras según su método de fabricación. Esta falta de normativa era responsable de que una misma sustancia recibiera diferentes denominaciones y que, a su vez, el mismo nombre fuera asignado a sustancias distintas. Otro tanto ocurría con los productos químicos relacionados con el arte. Los pigmentos recibían denominaciones muy variadas, por lo que las confusiones terminológicas ya habían sido una constantes desde la Antigüedad clásica. Para resolver esta situación Lavoisier trabaja en colaboración con sus colegas Guyton de Morveau, Berthollet y Fourcroy;

¹ El término de *flogisto* se refiere a fluido imponderable que se encuentra en los metales. Cuando el metal pierde el flogisto, se transforma en otras sustancias y cambia sus propiedades.

² El término de *cal* era el que se asignaba a los óxidos metálicos.

³ Fue causa de su muerte, al ser guillotinado junto a otros miembros de esta organización, a la que el pueblo francés responsabilizaba de su situación económica.

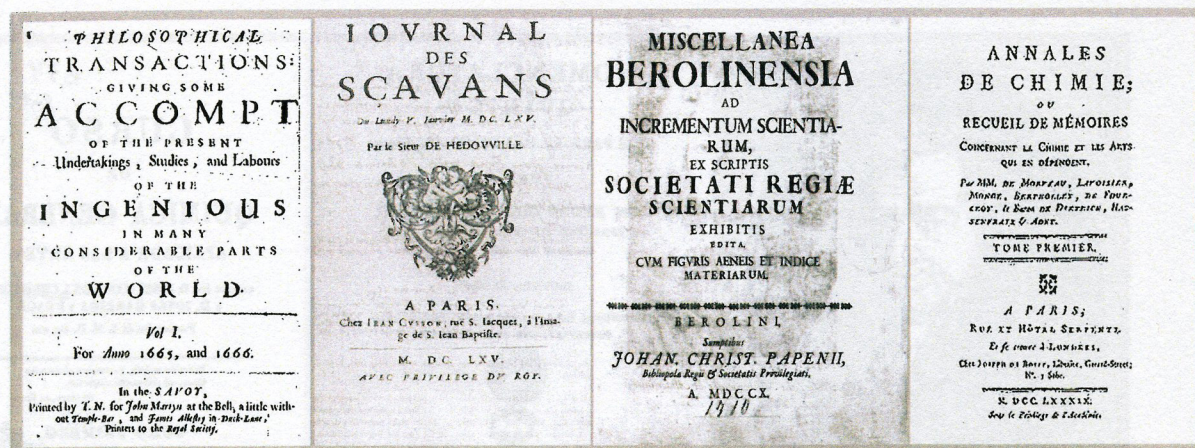


Figura 2. Primeras publicaciones periódicas: *Philosophical Transactions*, *Journal de Savants*, *Miscellanea Berolinensia* y *Annales de Chimie*.

después de una ardua labor publican en 1787 *Méthode de Nomenclatura Chimie*, que pronto fue traducido a otros idiomas (fig. 1b). Los principios establecidos en este libro se fundamentan en que a cada sustancia le corresponde un nombre determinado; los de las sustancias simples deberían expresar en la medida de lo posible sus características y los de los compuestos debían hacer referencia a sus elementos constituyentes. El método propuesto era muy simple y de inmediato fue aceptado a nivel internacional. Por otra parte los nuevos principios aportados por Lavoisier fueron publicados en su famoso *Traité élémentaire de chimie* en 1789 (fig. 1c). Estos libros pronto fueron traducidos a otros idiomas. La versión española corrió a cargo del farmacéutico Pedro Gutierrez Bueno (1745-1822) que realizó una intensa labor de divulgación de las enseñanzas de química, compaginando estos esfuerzos con la dirección de distintas industrias químicas (GARCÍA BELMAR, BERTOMEU SÁNCHEZ, 2011a).

Aunque el interés del método científico ya había sido apuntado por el filósofo Francis Bacon (1561-1626), no cabe duda que la metodología aplicada por Lavoisier en sus trabajos, demostró la importancia de su aplicación sistemática. Como es bien sabido en la actualidad, esta forma de proceder comprende el conjunto de etapas que hay que seguir en un trabajo científico para llegar a adquirir unos conocimientos válidos que, además, puedan ser verificados. Sus etapas generales son: observación, razonamiento inductivo, planteamiento de una hipótesis, experimentación, validación o refutación de la hipótesis y elaboración de conclusiones.

Esta nueva forma de trabajo, tuvo importantes consecuencias en los logros alcanzados por esta nueva Ciencia

y en aquellos que la practicaban. Una de ellos fue el gran interés por divulgar los nuevos descubrimientos alcanzados. Ya desde el siglo XVII se había visto la necesidad de dar a conocer las nuevas experiencias con el fin de ponerlas en conocimiento de la comunidad científica. Pronto se constata que una forma rápida y eficaz de lograr este objetivo es mediante su publicación en revistas, anales y memorias. Algunas de estas publicaciones surgen en el siglo XVII y otras son editadas en el siglo XVIII, produciéndose su nacimiento a la par que el de las academias y sociedades científicas.

Los antecedentes de este tipo de publicaciones se encuentran en la relación epistolar establecida entre los estudiosos de la ciencia, en la que se comunicaban sus hallazgos y contrastaban sus descubrimientos. Esta correspondencia no tenía carácter privado, sino que se divulgaba entre los especialistas en una determinada materia. En cierto modo era una manera de contrastar los resultados de los nuevos hallazgos antes de su publicación. Este intercambio epistolar se centralizaba a través de ciertos personajes, entre los que destaca el monje francés Marín Mersenne (1588-1648) que organizó la correspondencia mantenida entre filósofos y científicos del siglo XVII. Posteriormente, son las academias y sociedades científicas creadas en los siglos XVII y XVIII las que centralizan esta comunicación epistolar (GARCÍA BELMAR, BERTOMEU SÁNCHEZ, 1999: 18-19).

Sin embargo, las grandes novedades y descubrimientos que de manera continuada estaban aconteciendo en estos siglos llevaron a la necesidad de otro tipo de divulgación. De esta forma surgen las primeras publicaciones periódicas en Francia e Inglaterra. Los artículos

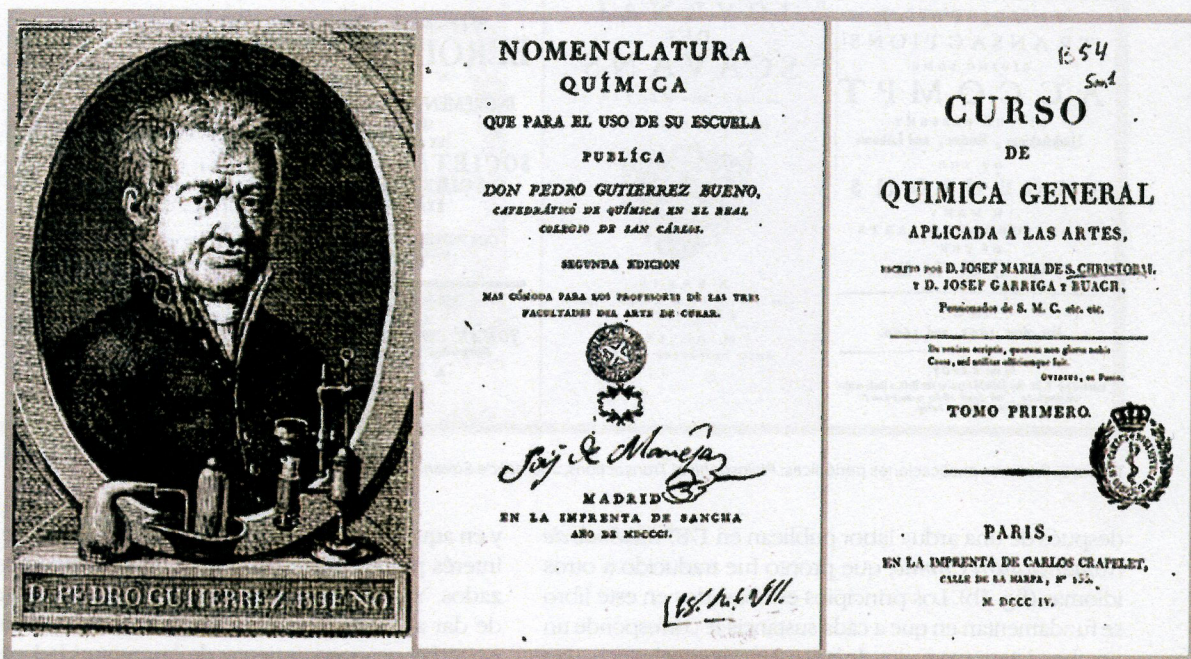


Figura 3. Pedro Gutierrez Bueno (1745-1822), farmacéutico y gran divulgador de las enseñanzas de química en España y algunos de los primeros libros de química editados en España.

30

que en ellas se publicaban eran "descriptivos", es decir, su autor describía las observaciones realizadas durante sus experimentos. Por tanto, su estructura no responde al formato actual de: introducción, metodología, resultados y discusión (implantado en el siglo xx). Aun así, su lectura es de fácil comprensión y muy lejana del lenguaje críptico muchas veces asociado a los textos de alquimia. Por otra parte, los contenidos de estas revistas estaban estructurados en diferentes secciones dedicadas a aportaciones originales, en forma de artículos o memorias, reseñas de los últimos libros publicados o incluso resúmenes de artículos publicados en otras revistas (GARCÍA BELMAR, BERTOMEU SÁNCHEZ, 1999: 17-20).

Las primeras revistas científicas fueron editadas por las academias y sociedades científicas (GONZÁLEZ GONZÁLEZ, 1999). Estas Instituciones nacieron con la finalidad de acoger a aquellos estudiosos que no tenían cabida en las universidades, debido al carácter innovador de sus ideas y métodos de trabajo, totalmente contrapuestos a las antiguas ideas medievales todavía imperantes en estos centros de enseñanza. Las primeras fueron la Real Sociedad de Londres (Royal Society of London) creada en 1662 y la Real Academia de las Ciencias de París (Académie Royale des Sciences) creada en 1666. En ellas se organizaban reuniones en las que participaban sus miembros

y los resultados de sus trabajos eran publicados a través de memorias, actas y revistas. Fruto de estas actividades son las primeras publicaciones científicas entre las que se destacan: *Philosophical Transactions* patrocinada por la Real Sociedad de Londres, y cuyo primer volumen fue publicado en 1665; de ese mismo año es *Journal des Sçavans* (más tarde conocida como *Journal des Savants*), promovida por la Real Academia de las Ciencias de París aunque surge un año antes que la creación de ésta. Ambas revistas se siguen editando (fig. 2).

En el siglo xviii son nuevamente Lavoisier y sus colaboradores Guyton de Morveau, Berthollet y Fourcroy los que ejercen una labor importante en este empeño de divulgación. En el año 1789 editan el primer volumen de *Annales de Chimie* que puede ser considerada una de las primeras revistas científicas especializadas en química (fig. 2). Otra publicación de interés publicada en este mismo siglo es *Miscellanea Berolinensia*, revista alemana editada por la Academia de Ciencias de Berlín (Preußische Akademie der Wissenschaften) fundada en 1700, y de la que se publicaron siete volúmenes entre 1710 y 1746 (fig. 2).

Como se verá en los siguientes apartados, dentro de la variedad de temas tratados en estas publicaciones periódicas, muchos de ellos tienen relación directa con

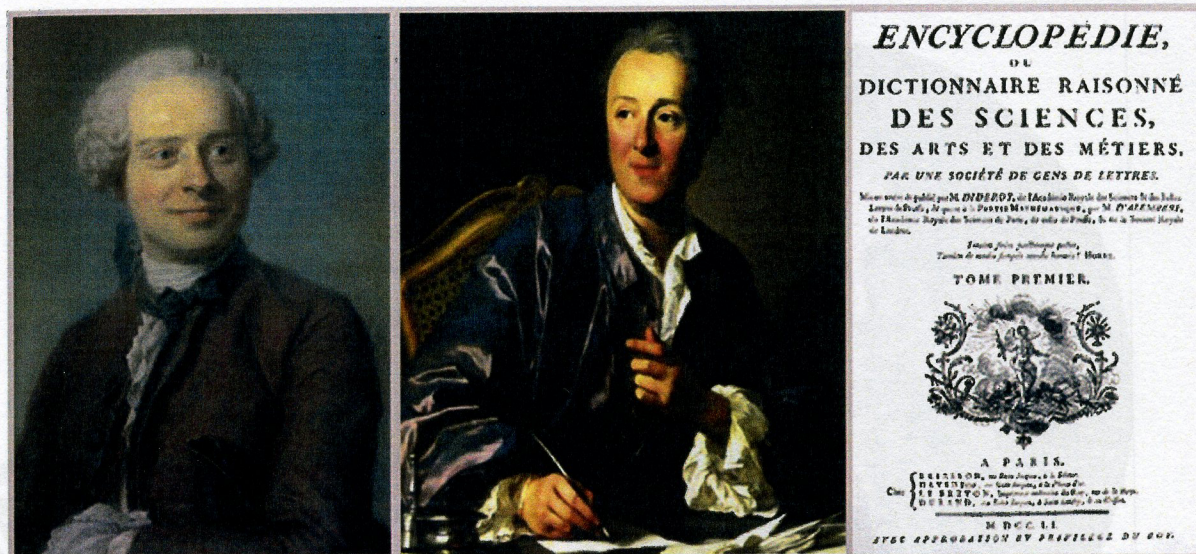


Figura 4. Denis Diderot y Jean d'Alembert autores de la Enciclopedia o Diccionario Razonado de las Ciencias de las Artes y de los Oficios (1751-1772).

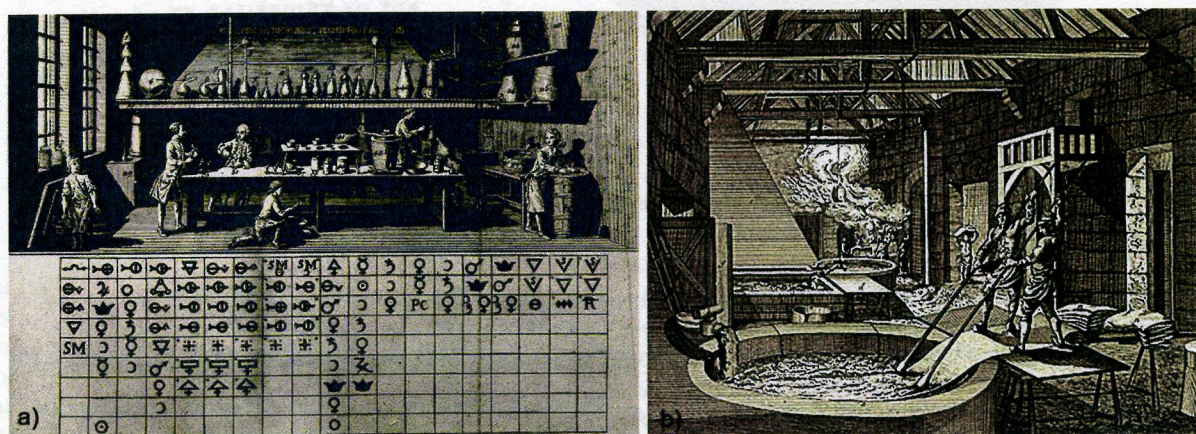


Figura 5. Enciclopedia de Diderot y d'Alembert: a) Representación de un laboratorio de química del siglo XVIII acompañada de la representación alquímica de los elementos; b) Representación del taller de los Gobelinos y operarios lavando los paños.

la producción de nuevos pigmentos y, además, todos sus autores fueron eminentes químicos que mostraron gran interés por temas relacionados con el arte y la producción de materiales artísticos. También contienen sugestivos trabajos relacionados con los análisis químicos de pigmentos procedentes de restos arqueológicos de la antigüedad clásica.

En lo que respecta a España, su situación no fue ajena a estas tendencias de divulgación de estos nuevos conocimientos y hallazgos. La instauración de la monarquía borbónica, con la llegada al trono de Felipe V en 1700, trajo

a España el modelo francés y la aceptación del moderno espíritu científico. Las principales consecuencias fueron, por una parte, la introducción de las más recientes enseñanzas mediante la incorporación de científicos y técnicos extranjeros que ejercieron su docencia en nuestro país y, por otra parte, la promoción de viajes de científicos españoles a Francia para que completaran su formación y tuvieran acceso directo a las últimas novedades. Paralelamente se instauraron diferentes Sociedades Económicas y se crearon diferentes escuelas y laboratorios (PORTELA, SOLER, 1992; GARCÍA BELMAR, BERTOMEU SÁNCHEZ, 2001b).



Figura 6. Claude Louis Berthollet (1748-1822) autor de *Elementos del arte de la tinción*.

En cuanto a las publicaciones, durante el último tercio del siglo XVIII se editaron numerosos libros de química (fig. 3). Algunos eran traducciones de textos de gran impacto y enmarcados dentro de la "Química Fundamental", tales como las aportaciones ya comentadas de Pedro Gutierrez Bueno (GAGO, 1984). En otros casos se trataba de traducciones de textos que versaban sobre "Química Aplicada a las Artes de...", tal es el caso de las traducciones del químico y farmacéutico Francisco Carbonell y Bravo (1768-1837), que se formó con Jean Antoine Chaptal en Montpellier y con Luis Proust en Madrid, y ejerció docencia en la Real Junta de Comercio. Otras aportaciones de gran interés son las publicadas por José Garriga y Buach y Jose María San Cristóbal, que estudiaron en París con Nicolás Vauquelin y que fueron los autores de un *Curso de Química General Aplicada a la Artes* publicado en 1804, primer texto de autoría española con esta temática. También hay que mencionar a Domingo García Fernández (1759-1826) que, además de estudiar en París y Montpellier, fue pensionado por el Ministerio de Hacienda en 1783 con el objetivo de ampliar su formación

en "química aplicada a las artes" y adquirir información sobre las técnicas de fabricación y uso de tintes empleadas en las Manufacturas Reales de los Gobelinos; todo ello con la finalidad de aplicarlas en la Fábrica de Paños de Escaray. En 1787 García Fernández ocupa la cátedra de Química Aplicada de Madrid (GARCÍA BELMAR, BERTO-MEU SÁNCHEZ, 2001). Otra figura relevante fue la del archivero de la Real Junta de Comercio de Madrid Miguel Jerónimo Suárez Núñez (?-1792) que tradujo numerosos textos relacionados con las más importantes aportaciones de la química aplicada a las artes. Un gran número de ellas están relacionadas con pigmentos, colorantes y otros materiales pictóricos (MARTÍN ROJO, PÉREZ PARIENTE, 2009). Estas aportaciones serán comentadas más adelante.

Siglo XVIII y los inicios de la química

Como ya se ha indicado, desde sus inicios, la química moderna tuvo una estrecha relación con las diferentes artes y oficios, especialmente en lo que respecta a la

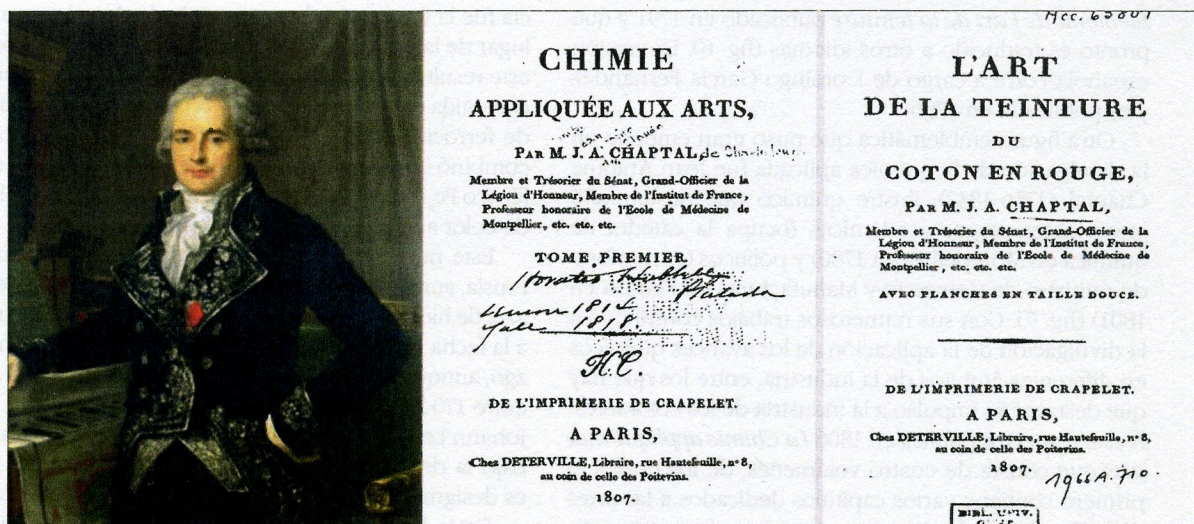


Figura 7. Jean Antoine Chaptal (1756-1832) autor de *Química aplicada a las Artes* y *El arte de la tinción del algodón en rojo*.

producción de nuevos pigmentos y al uso de colorantes. Esta vinculación ya queda recogida en la *Enciclopedia o Diccionario Razonado de las Ciencias de las Artes y de los Oficios* de Diderot y D'Alembert (1751-1772), compendio de los conocimientos de la época, que contiene numerosos capítulos relacionados con el arte y los oficios artísticos (figs. 4 y 5). Tal es el caso de los dedicados a la elaboración de distintos materiales (porcelana, vidrio), el arte de la tintura, la descripción de diferentes técnicas artísticas (óleo, pastel, miniatura, fresco, mosaico) y las herramientas utilizadas en las artes de la pintura (caballete, pincel, paleta). En todos ellos las descripciones son muy completas y van acompañadas de ilustraciones (grabados) en los que se muestran detalladamente los procesos descritos (fig. 5b).

Otro ejemplo de esta estrecha relación fue el trabajo desempeñado en industrias promovidas bajo la iniciativa y protección de las monarquías absolutas. Una de las más representativas es la Manufactura Real de los Gobelinos (fig. 5) fundada en Francia en 1664, bajo el reinado de Luis XIV (1683-1746), y dedicada a la fabricación de tapices, alfombras y tejidos⁴. La necesidad de mejorar los procesos de tinción era una de las prioridades de este centro por lo que muy pronto una de las tareas de los químicos fue atender a sus demandas. Siendo ésta, por otra parte,

una de las maneras mediante la que lograban una clara demostración de la relación existente entre la química, el arte y los oficios artísticos.

Un claro ejemplo de esta dedicación son los trabajos de Claude Louis Berthollet (1748-1822)⁵ prestigioso médico y químico muy vinculado a los trabajos de Lavoisier. Su trayectoria entre la dedicación a la química fundamental y la química aplicada se pone en evidencia en sus trabajos y publicaciones (SADOUN-GOUPIL, 1974). Su consagración a la química aplicada se desarrolla fundamentalmente entre 1784 y 1791 y tuvo una estrecha relación con su nombramiento como director de las Manufacturas Reales de los Gobelinos. Sus investigaciones sobre las propiedades blanqueantes del cloro y del hipoclorito sódico tuvieron gran interés y sus resultados fueron de aplicación inmediata a los tratamientos de blanqueo de tejidos y papel. Este hallazgo es publicado por su autor en 1789 en el número II de *Annales de Chimie*, bajo el título "Description du blanchiment des toiles et des fils par l'acide muriatique oxygéné⁶ et du quelques propriétés de cette liqueur relative aux arts". También experimenta con colorantes y sus resultados quedan recogidos en

⁴ La dinastía Borbón instaurada en España en el siglo XVIII implanta este mismo modelo con la creación de las Reales Fábricas de Tapices, Cristales de la Granja, Porcelana del Buen Retiro, entre otras.

⁵ Al igual que otros científicos del siglo XVIII, Berthollet fue un gran erudito, considerado por Napoleón como uno de los sabios oficiales. Por esta razón, en 1789 forma parte de la expedición a Egipto en la que se descubre la piedra de Rosetta.

⁶ El significado de la denominación "ácido muriático oxigenado" es discutida más adelante, dentro del apartado dedicado al químico A. W. Scheele y sus aportaciones.

Elements de l'art de la teinture publicado en 1791 y que pronto es traducido a otros idiomas (fig. 6). La versión española corre a cargo de Domingo García Fernández y es publicada en 1796.

Otra figura emblemática que puso gran empeño en la divulgación de la química aplicada fue Jean Antoine Chaptal (1756-1832), ilustre químico que desempeñó importantes cargos académicos (ocupa la cátedra de química en Montpellier en 1780) y políticos (es nombrado ministro de Comercio y Manufacturas de Francia en 1801) (fig. 7). Con sus numerosos trabajos contribuyó a la divulgación de la aplicación de los avances químicos en diferentes ámbitos de la industria, entre los que hay que destacar su impulso a la industria de los colorantes. A este respecto publica en 1806 *La Chimie appliqué aux arts* que consta de cuatro volúmenes, de los cuales el primero contiene varios capítulos dedicados a las artes de la tinción, en los que introduce una sistematización científica en el uso de los colorantes y su tratamiento para conseguir los efectos deseados. En el tomo cuarto describe diferentes mordientes y explica sus usos prácticos. Ese mismo año publica *Art de la teinture du coton en rouge*. Otro texto relacionado con los oficios artísticos es *Principes Chimiques sur l'art du teinture-degraisseur* que fue publicado en 1808.

Sus obras despertaron gran interés y fueron traducidas a diferentes idiomas, por ejemplo, su alumno Francisco Carbonell y Bravo se encargó de la traducción española de *La Chimie appliqué aux arts*, y los cuatro volúmenes que la integran fueron publicados entre 1816 y 1821.

De lo recogido en los párrafos anteriores, resulta evidente que una de las mayores preocupaciones de los científicos del siglo XVIII fue la introducción de mejoras en los procesos relacionados con la industria de los colorantes y la tinción de tejidos. Es precisamente dentro de este contexto donde surge, de manera accidental, la síntesis de un nuevo pigmento. Su obtención, en cierto modo marcó un hito en la historia de los pigmentos de origen artificial, puesto que es el primero del que se tienen datos bastante precisos relacionados con su obtención y posterior comercialización. Esta información procede de publicaciones contemporáneas al momento en el que se producen estos hechos. Según los datos que en ellas se recogen, esta historia fue protagonizada por el fabricante de colores Heinrich Diesbach y el farmacéutico Johann Konrad Dippel. El primero estaba preparando laca roja a partir de: carmín de cochinilla, un mordiente de sulfato de hierro (II) (FeSO_4) y potasa (K_2CO_3). Esta última le fue facilitada por Dippel y parece ser que procedía de un lote contaminado con aceite animal. La consecuen-

cia fue la formación de un precipitado de color azul, en lugar de la esperada obtención de laca roja. La razón de este resultado fue la reacción de la potasa con la sangre contenida en el aceite animal⁷ y la consiguiente formación de ferrocianuro potásico $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ que, a su vez, se combinó con el sulfato de hierro formando ferrocianuro férrico $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, siendo éste un compuesto insoluble de color azul y de gran poder colorante.

Este nuevo pigmento fue nombrado como azul de Prusia, aunque también es conocido como azul de Berlín, azul de hierro y azul Milori. No existe seguridad en cuanto a la fecha en que Diesbach y Dippel hicieron este hallazgo, aunque se establecen como más probables los años entre 1704 y 1706. Poco después, posiblemente en 1708 Johann Leonhard Frisch inicia su venta por toda Europa bajo la denominación de «Preussisch Blau» y, en 1709, es designado como «Berlinisch Blau» (BARTOLL, 2008).

Entre las primeras referencias escritas relacionadas con el azul de Prusia se destaca la que aparece en la revista alemana *Miscellanea Berolinensia*. Se trata de un comentario que se recoge en el primer volumen de esta publicación (fig. 8a), bajo el título «Notitia Coerulei Berolinensis nuper inventi», y en el que se destaca la belleza de su color y se recomienda su uso como pigmento, aunque no se aporta ningún dato referente a su fabricación (SIN AUTOR, 1710). En 1724 Johannem Woodward bajo el título «Preparatio coerulei prussiaci ex Germanica missa» publica un artículo en la revista inglesa *Philosophical Transactions* (fig. 8b) en el que se describe su proceso de obtención (WOODWARD, 1724-1725). Ya en la siguiente década, el químico alemán Georg Ernst Stahl (figs. 8c y 8d) explica de forma detallada las circunstancias de su descubrimiento y la atribución de su autoría a Diesbach y Dippel (STAHL, 1731). Estas primeras publicaciones son comentadas y traducidas con todo detalle, en el Tomo I de las *Memorias Instructivas y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Chymica, Botánica, Historia Natural...*, de Miguel Jerónimo Suárez Núñez, publicadas en 1778 (SUAREZ NÚÑEZ, 1778: 137-182).

Las buenas propiedades del azul de Prusia como material pictórico hicieron posible la sustitución de otros pigmentos azules, tales como: la azurita y el lapislázuli que resultaban caros (especialmente el segundo), el índigo que tenía mayor uso como colorante, y el azul esmalte de acusada inestabilidad en medio oleoso. Muy pronto

⁷ El aceite animal, también conocido como aceite de hueso, aceite de cuerno de ciervo o aceite de Dippel, se obtiene por destilación de huesos u otros restos animales.

SERVIS EXHIBITA.
Notitia Cœrulei Berolinensis
 nuper inventi.

Prores, qui coloribus suis oleum admiscunt, paucos Morum habent, quibus cœrulea exprimitur: eosque tales, ut jure commodiores desiderent. Ex vulgaribus enim alius mixturam cum oleo non respuit eundem, sed non die in opere durat: subviridis, subpallidus, ferrugineus, aut plane fordiosus fit: Alius confusus quidem & satis pulcher, sed arenosus est, & hoc vitium, quo ad subtiliorem artem s. laborem est incommodus, si vel anni spatium in eo terendo consumitur: non tolli potest. Optimus omnium, quem vulgo Ultramarinum sive Azurinum vocant, qui ex lapide Lazuli conficitur, non modo pretio suo multos deterret; sed & aliorum colorum mixturam non libenter admittit; & hinc tantum in eminentis puritatem suam monstrare potest: ad umbras in uis est. Hoc ipsum artificum desiderium cœruleus color, qui ante aliquot annos hic Berolini inventus est, & nunc, post variis rationum accuratissima exarumina, audacter in scenam prodit; si non exipere, certe lenire potest. Nil enim harum incommoditatum habet: In oleo splendorem suum potissimum ostendit. Ubique vero, in aqua, in oleo, & aliis liquoribus, quibus pingi possit, tam durabilis reperitur, quam cui maxime. Aqua illa fortis, ut à Chymicis appellatur, quæ omnia ardeat aut dissolvit, cum adeo non timet, multo minus exstinguit, ut potius lucidorem reddat. Et in quodam cœrulei coloris genere in encaustica pictura (Encausticæ Modus / encausticæ) adhiberi possunt, & igne, ut ita dicam, sicco non d. lentur: sic novus hic color igni humido (quod nomen aque illi foret & omnia destrueret, merito dari potest) fortius resistit, quem ut alias ex omnibus colorum generibus purius potest. Hinc multo minus leviter oces & corporum minorum pictorum expiationes timet, ut: succum ex malis citreis expressum &c. Non mutatur in joci, aut acris sine tempestiva mutatione. Vivit in calce viva, ejusque albumi,

B. D. b

a)



Georg Ernstus Stahl, Onoldo Francus,
 Med. Doct. h. t. Prof. Publ. Ord. Hall.

c)

(15)
 but a number of little Globules, closter'd together: that differ'd in their Roundness, Form, Colour, and Consistence, proceeding from little seminary Vesicle in a Clufter. Some had Water extremely clear and liquid, others a yellowish Serum thin, others a glutinous Matter; some were as big as Pullets Eggs others bigger than one's Fist.

Let these few, out of the many Instances which I could produce from Authors of undoubted Reputation, suffice to prove, that the Ovaria, as well as the Tube Falloppiana, Ligaments, and Uterus itself are not free from Dropsies, &c. and that they proceed from Obstructions, often occasioned by rude and violent dealing with Women in difficult Labours which generally bring on a train of dismal Symptoms that sooner or later, according to the Strength of the Sufferer, after a miserable, painful, languishing Life, end in Death.

The manifest Success in this uncommon Case may be of use, and may shew, that we ought not to despair too soon, in Distempers that are seemingly most dangerous.

IV. Preparatio Cœrulei Præparati ex Germaniâ missæ ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S.

Tartari crudi & Nitri crudi Siccati ad sili. Pulveriscentur minutissime, & commisceantur, deinde admoto igneo carbone detonentur, & habebit Salis Tartari extemporanei sili. Dum adhuc calidus est hoc Sal, pulveriscentur subtilissime, & addantur sanguinis Bovini probe exsiccati & subtilissimi pulv. sili. Hæc bene

b)

(16)
 bene mixta, indantur crucibulo, ut tertia pars vacua sit; imposito dein operculo igni committatur, & circumdatur crucibulum carbonibus, ut sensim ardeat, & materia sine præpropria accensione flammam concipiat & ignescat. In hoc ignis gradu teneatur materia, donec flamma & accensio remittat; augeatur demum ignis, ut valde candeat materia, & parum flammæ crucibulo amplius emineat. Remove demum ab igne crucibulum, & materiam mortario ingessam leviter conterere, & ad manus habito aque ferventissima plus minus libras 4 ponderis civilis, cui materiam, adhuc ferventem, immittas, & per semihora spatium coque; decoctum per linteum coletur, & materia remanens nigra, aqua portioni denuo assufa, igni iterum apponatur, coquatur, & percoletur; id quod eouique continuandum; donec fassedo & acrimonia omnis e materia sit elixivata, & aqua redeat insipida. Humores omnes in linteo & materia reliquos, fortiter exprime, & ubi singula in unum colligeris, igni iterum committe, & ad remanentiam 4 librarum evapora, & ulteriori usui serva, sub. No. 1.

Porro Vitrioli Anglici ad albedinem leviter calcinati sili. solvuntur in Aqua pluviali: sili. filtratur per chartam & signatur: No. 2.

Denique Aluminis crudi sili. Solvatur in libris 4. aqua ferventissima ad omnimodam Aluminis consumptionem, hoc rite præparato, adjunge solutionem Vitrioli sub No. 2. asservatam, quæ ex igne fervens ingeratur ollæ satis magnæ & amplæ, & cum lixivio No. 1. seorsim bene servelato, combineatur. Fiet ex continenti magna ebullitio, & apparebit color viridis montani seu chrysofoliæ; effundatur alternis vicibus, durante ebullitione, ex uno vase in aliud, quæ cessante, quieti committe. Tum linteo infundatur; si aquositas transcat, color vero in linteo remaneat; si igitur nihil humiditatis amplius distillet, cum spatula lignea e linteo

**GEORGII ERNESTI
 STAHLII,
 Experimenta, Observationes,
 Animadversiones,
 CCC Numero,
 CHYMICAE
 ET
 PHYSICAE,**

Qualium alibi vel nulla, vel rara, nusquam autem satis ampla, ad debitos nexus, & veros usus, deducta mentio, commemoratio, aut explicatio, invenitur.

Qualium partim, in aliis Autoris scriptis, varia mentio facta habetur; partim autem nova commemoratio hoc Tractatu exhibetur: utrimque vero, universa res uberius explicatur atque confirmatur.

**BEROLINI,
 Apud AMBROSIUM HAUDE.
 M D C C X X L**

d)

Figure 8. Primeras publicaciones relacionadas con la obtención del azul de Prusia: a) *Miscellanea Berolinensia* (n.º 1); b) *Philosophical Transactions* (n.º 33); c) Georg Ernst Stahl, químico alemán autor de un interesante trabajo sobre el azul de Prusia; d) *Experimenta, Observationes, Animadversiones* (n.º CCC), publicación en la que se recoge el trabajo de Stahl sobre el azul de Prusia.

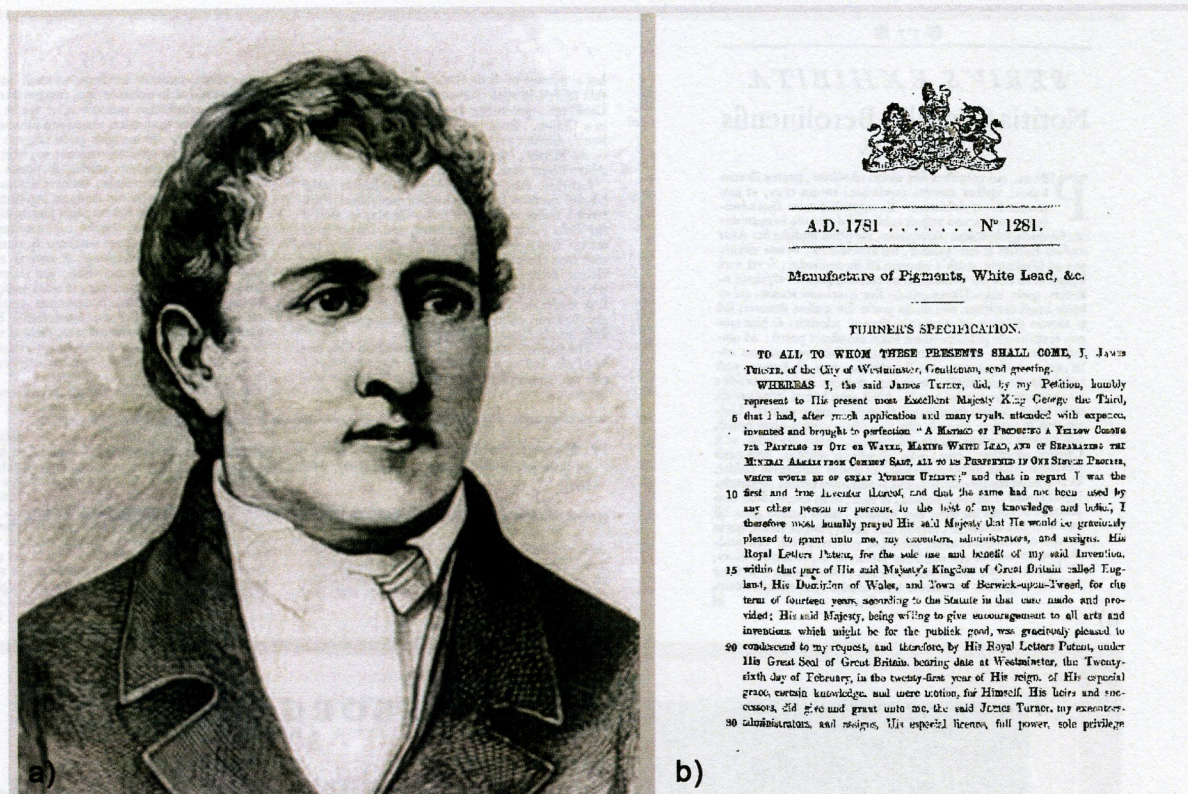


Figura 9. a) Carl Wilhelm Scheele (1724-1786) (Químico y farmacéutico británico). Sintetiza el "amarillo Turner" o "amarillo Patente" y el verde de Scheele (verde arsénico o verde esmeralda); b) Patente de Turner referida al proceso de obtención de distintos pigmentos de plomo, entre ellos el amarillo sintetizado por Scheele, que se comercializa como "amarillo Turner o amarillo Patente".

fue aceptado por los pintores de la época y ha sido identificado en obras de importantes pintores de los siglos XVIII y XIX (Gainsborough, Wateau, van Gogh, entre otros) (BARTOLL *et al.*, 2007; BERRY, 1997).

Otras aportaciones importantes son debidas al boticario y químico sueco Carl Wilhelm Scheele (1724-1786) (fig. 9a), responsable de grandes descubrimientos, tanto de elementos químicos como de compuestos (PARTINGTON, 1945: 118-123). A él se debe el descubrimiento del cloro, aunque Scheele realmente no es consciente del hallazgo de un nuevo elemento químico⁸. Debido al elevado carácter oxidante de este elemento, al igual que otros químicos (incluido Lavoisier) piensa que es un compuesto que

contiene oxígeno, y por esta razón lo llama ácido muriático⁹ oxigenado (GARCÍA ASUERO, 2008). A esta sustancia ya se ha hecho referencia al comentar las aportaciones de Berthollet relacionadas con el uso del cloro en procesos de blanqueo. Los experimentos de Scheele con compuestos de este elemento, como la sal marina, le llevaron a descubrir en 1770 un nuevo pigmento de color amarillo, el oxiclórico de plomo ($\text{PbCl}_{2.5-7}\text{PbO}$), que despertó el interés del industrial Turner y lo patentó en 1781 (fig. 9b). Esta fue la primera patente concedida al proceso de fabricación de un pigmento, de ahí que también se conozca como "Patent Yellow" o "amarillo de Turner" (EASTAUGH *et al.*, 224). Años más tarde, en 1775, al estudiar las propiedades del arsénico, Scheele logra sintetizar el pigmento verde de Scheele, verde de arsénico o verde esmeralda. Químicamente es un arsenito de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{HASO}_3)_2]$ de buen

⁸ La identificación de esta sustancia como un nuevo elemento químico es debida a Humphry Davy (1810). En consideración a su color amarillo-verdoso Davy lo denomina cloro, término derivado del griego chloros que significa verde claro.

⁹ La denominación de ácido muriático se refiere a ácido clorhídrico.

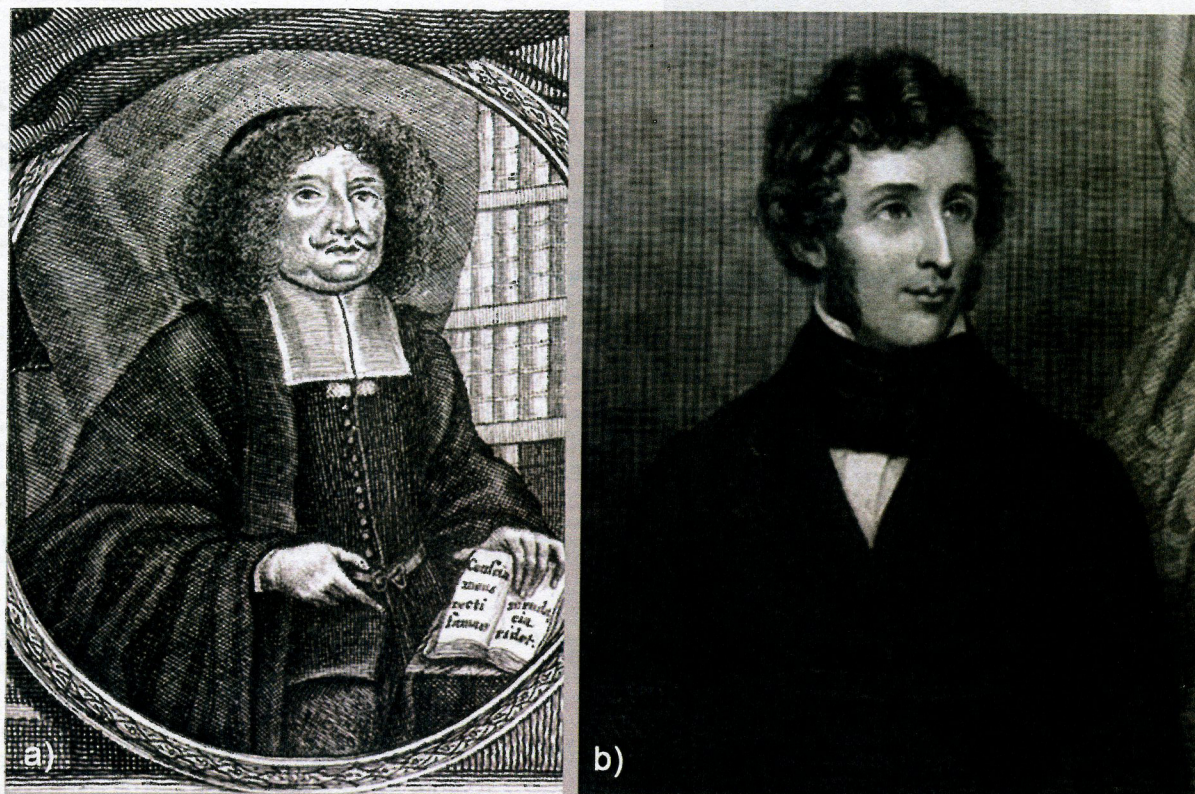


Figura 10. a) Georg Brandt (1649 -1768) (Químico y mineralogista sueco). Descubre el cobalto; b) Andrea Margraaf (1709-1782) (Químico alemán). Uno de los responsables del aislamiento del cinc.

poder cubriente, pero inestable y de elevada toxicidad, por lo que ya no se utiliza.

A lo largo del siglo XVIII, especialmente en la segunda mitad, se lograron aislar otros nuevos elementos químicos. El estudio de sus propiedades físicas y químicas hizo evidente que algunos de sus derivados podían ser utilizados como pigmentos.

En torno a 1735 el químico y mineralogista sueco Georg Brandt (1649-1768) descubre el cobalto (fig. 10a). Este elemento ya formaba parte de la composición del pigmento conocido como esmalte azul¹⁰ y de vidrios y esmaltes de color azul oscuro. Sin embargo, su aislamiento permitió aumentar la variedad de sus derivados que podían ser utilizados como pigmentos, tal es el caso del azul de cobalto $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y verde de cobalto $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$, que

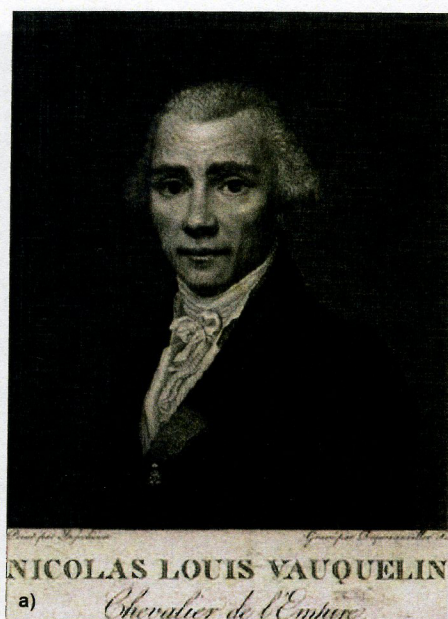
fueron obtenidos¹¹ en el siglo XIX y de los que se hablará en el siguiente apartado.

Otro elemento químico descubierto en el siglo XVIII es el cinc. Su aislamiento es logrado por el químico sueco Antón von Swab (1702-1768) en 1742, aunque el proceso es mejorado en 1746 por su colega alemán Andrea Marggraf (1709-1782) (fig. 10b). Este logro hizo posible sintetizar años después el blanco de cinc (ZnO).

Dentro de esta línea de trabajo, se destaca la labor de Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829) (fig. 11a), químico y boticario francés, profesor de química en la Universidad de París, que en 1797 logra aislar el cromo. Este hallazgo hizo posible que en el siglo XIX se sintetizaran pigmentos de especial relevancia: amarillo, naranja y rojo de cromo y los verdes de cromo (fig. 11b).

¹⁰ Sobre este pigmento se trata ampliamente en el Capítulo "Azules de Cobalto" de este libro.

¹¹ El verde de cobalto es sintetizado por primera vez en el siglo XVIII, pero hay que esperar al siglo XIX para que su producción tenga lugar a gran escala y sea posible su comercialización.



70

ANNALES

M É M O I R E

Sur la meilleure méthode pour décomposer le chromate de fer, obtenir l'oxide de chrome, préparer l'acide chromique, et sur quelques combinaisons de ce dernier.

PAR M. VAUQUELIN.

Lorsque je fis mes premiers essais sur le chrome, je n'eus à ma disposition qu'une si petite quantité de la matière dans laquelle je le découvris, qu'il me fut impossible de le soumettre à un assez grand nombre d'expériences pour en faire connaître toutes les propriétés.

Cependant l'importance dont l'oxide de chrome peut être par la beauté et la fixité

dote citée par M. Wendeistadt, ne peut manquer d'y ajouter un grand intérêt, si le fait est appuyé par des témoignages capables de vaincre la répugnance que l'on a à croire à une épreuve aussi dangereuse, L. B. G.

DE CHIMIE.

71

de sa couleur verte pour la peinture en porcelaine et en émail, pour la composition des pierres imitant l'émeraude, enfin la découverte du chromate dans le département du Var, par M. Pontier, m'ont déterminé à reprendre ce travail, et à étudier avec plus d'étendue les propriétés de ce métal.

M. Robiquet, chimiste et pharmacien de Paris, a eu la complaisance de m'aider dans les expériences que je rapporterai dans ce mémoire.

Procédé pour décomposer le chromate de fer.

Pour obtenir en grande quantité l'oxide de chrome, on emploie ordinairement le chromate de fer : cette mine a pour gangue une espèce de stéatite qui, par sa couleur et quelques autres propriétés physiques, pourroit être confondue jusqu'à un certain point avec le chromate lui-même, d'autant plus facilement que ces deux substances semblent, au premier aspect, ne former qu'une seule et même masse ; cependant avec un peu d'attention, on voit que la gangue est composée de laines allongées et un peu nacréées, tandis que le chromate

E 4

Figura 11. a) Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829) (Químico y farmacéutico francés). Logra aislar el cromo y sintetiza diferentes pigmentos de cromo; b) artículo de Vauquelin publicado en la revista *Annales de Chimie* (n.º 57) en el que describe el método de obtención de pigmentos de cromo a partir del cromato de hierro.

38

El descubrimiento del cromo tiene su origen en la localización, en Siberia, de un mineral de color rojo anaranjado, actualmente conocido como crocoíata (PbCrO_4), pero que en el siglo XVIII se designó como "plomo rojo de Siberia". A partir de este mineral, Vauquelin logra aislar el cromo, cuya denominación precisamente deriva de los colores tan intensos que presentaban sus derivados. Estos hallazgos son publicados por su autor en el año 1797 en el número XXV de *Annales de Chimie* bajo el título "Memoire sur le chrome. Nouvelle substance métallique contenue dans le plomb rouge de Sibérie". Este artículo, en el que Vauquelin explica las propiedades del cromato de plomo, puede considerarse un antecedente bibliográfico de posteriores publicaciones en las que, este mismo autor, describirá los diferentes pigmentos de cromo de origen sintético.

Tradicionalmente, dentro del contexto del arte y de los oficios artísticos ha sido habitual la manipulación de materiales tóxicos. Ciertos elementos químicos de elevada toxicidad (Pb, Hg, As) forman parte de la composición química de algunos de los pigmentos históricos más importantes (blanco de plomo, cinabrio/bermellón, oropimente). Con la llegada de la revolución industrial se intensificó la producción y el consumo de todo tipo de productos, entre los que se incluían los materiales pictóricos. Los pigmentos ya no sólo eran utilizados con fines

artísticos, sino que también eran empleados en pintura decorativa y en la elaboración de papeles pintados para recubrir paredes; estos últimos se pusieron de moda en el siglo XVIII. Estas circunstancias llevaron a tomar ciertas precauciones relacionadas con la fabricación, uso y aplicaciones de estos pigmentos.

El blanco de plomo [$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] presentaba un nivel de producción significativamente elevado. Como es sabido se trata de un pigmento de origen sintético que ya era conocido en la Antigüedad y cuyo proceso de elaboración se mantuvo casi invariable a lo largo de los siglos. Puede ser considerado el pigmento histórico más importante y su presencia se mantuvo constante en la paleta de los pintores hasta el siglo XIX. A finales del siglo XVIII las autoridades sanitarias francesas intentaron buscar un sustituto de este pigmento y con esta finalidad encomendaron al magistrado y químico francés Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816) (fig. 12) la obtención de un pigmento de color blanco de similares características y que, además, no fuera tóxico. Guyton de Morveau, además de sus grandes aportaciones en el campo de la Química Fundamental ya mencionadas anteriormente, fue profesor de química en la Academia de Dijon y mantuvo una importante relación con la producción de materiales pictóricos. En 1782 presenta un informe científico titulado "Recherche pour perfectionner la préparation des



Figura 12. Louis Bernard Buyton de Morveau (1737-1816) (Químico francés). Integrante del equipo de Lavoisier. Hizo grandes aportaciones a la Química Fundamental y tuvo un importante protagonismo en la producción de nuevos pigmentos (blanco de cinc y blanco de bario).

couleurs employées dans la peinture, lues à la séance publique de l'Académie de Dijon" en el que describe los pigmentos blancos conocidos y propone el blanco de cinc (ZnO) como sustituto del blanco de plomo. Este nuevo pigmento había sido sintetizado por Bernard Courtois, ayudante de laboratorio de la Academia de Dijon. Este compuesto tenía la gran ventaja de su no toxicidad pero, al mismo tiempo, el gran inconveniente de ser más caro que el blanco de plomo, cualidad que, por otra parte, no estaba asociada a una mejor calidad de pigmento. Su poder cubriente no es superior al del blanco de plomo y, además, aglutinado al óleo tarda mucho más en secar. Por estas razones, su uso quedó bastante limitado y se empleó principalmente como pigmento en la técnica a la acuarela. Sin embargo, Guyton de Morveau continuó con sus esfuerzos para lograr un sustituto del blanco de plomo. Finalmente obtiene el sulfato de bario (BaSO_4),

también conocido como blanco de bario o blanco permanente. Este compuesto existe en la naturaleza, se trata del mineral conocido como barita o baritina, y esta disponibilidad hizo que fuera utilizado en la Antigüedad como pigmento. Sin embargo, sus yacimientos son escasos, por lo que su empleo se intensificó notablemente a partir de la obtención de su homólogo sintético. Al ser bastante barato fue usado principalmente en la elaboración de pintura industrial (BALL, 2001: 199).

Los importantes hallazgos arqueológicos acaecidos a lo largo de este siglo, tuvieron, a su vez, notables repercusiones en la cultura, el arte y la sociedad. El descubrimiento de los yacimientos de Herculano (1738) y Pompeya (1748) trajo consigo una revalorización del arte clásico. Otro tanto ocurrió con el arte egipcio, como consecuencia de la invasión de Egipto por parte de las tropas de Napoleón en 1798. El estudio de estas obras monumentales corrió a cargo de arqueólogos, historiadores y científicos. Uno de los primeros trabajos relacionados con la identificación química de pigmentos arqueológicos es protagonizado por Chaptal y sus resultados son publicados en *Annales de Chimie* bajo el título "Sur quelques couleurs trouvés à Pompeia" (fig. 13). En este trabajo describe los análisis químicos que aplica para identificar la composición de siete muestras de colores procedentes de una tienda originaria del propio yacimiento arqueológico (CHAPTAL, 1809).

Asimismo, Sir Humphry Davy (1778-1829) reconocido protagonista de la historia de la química por sus importantes aportaciones en el ámbito de la electroquímica, llevó a cabo un interesante estudio sobre los pigmentos utilizados en Pompeya. En 1815 publica sus resultados en la revista *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* con el título "Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients" (fig. 14). Este trabajo es muy completo, puesto que no se limita a identificar analíticamente los pigmentos estudiados, sino que además va acompañado de una detallada introducción histórica sobre los autores y textos clásicos que describen los materiales pictóricos utilizados en aquella época (Plinio, Teofrasto, Dioscórides y Vitrubio), y a los que, además, hace referencia en los apartados que dedica a la descripción de cada uno de los pigmentos identificados (DAVY, 1815).

A finales del siglo XVIII surgen también curiosas disertaciones en torno a la composición de ciertos pigmentos, cuyo uso se había iniciado décadas e incluso siglos anteriores y sobre los que, sin embargo, no existía un claro conocimiento de su composición y origen. Un ejemplo de esta situación es el del amarillo de Nápoles, sobre el

NOTICE

Sur quelques couleurs trouvées à Pompeïa, par M. Chaptal, (communiquée à la première classe de l'Institut dans sa séance du 6 mars 1809.)

S. M. l'Impératrice et Reine m'a fait l'honneur de me remettre sept échantillons de couleurs trouvées à Pompeïa, dans la boutique d'un marchand de couleurs.

Dans le nombre de ces couleurs, il y en a une (n° 1) qui n'a reçu aucune préparation de la main des hommes; c'est une argile verdâtre et savonneuse, telle que la nature nous la présente sur plusieurs points du globe; elle est analogue à celle qu'on connoît sous le nom de terre de Vêrone.

Le n° 2 est une ocre d'un beau jaune, qu'on a débarrassée par des lavages, ainsi que cela se pratique encore aujourd'hui, de tous les principes qui en altèrent la finesse ou la pureté. Comme cette substance

passé au rouge par la calcination à un feu modéré, la couleur jaune qu'elle a conservée sans altération, nous fournit une nouvelle preuve que les cendres qui ont recouvert Pompeïa, avoient conservé une bien faible chaleur.

Le n° 3 est un brun-rouge de même nature que celui qui est aujourd'hui dans le commerce, et qui est employé pour les enduits rougeâtres et grossiers qu'on applique sur les futaies dans les ports de mer, et sur les portes, fenêtres et carreaux de quelques habitations. Cette couleur est produite par la calcination de l'ocre jaune dont nous venons de parler.

Le n° 4 est une pierre-ponce, très-légère et fort blanche; le tissu en est fin et serré.

Les autres trois numéros offrent des couleurs composées que j'ai été obligé de soumettre à l'analyse pour en connoître les principes constituans.

La première de ces trois couleurs (n° 5) est d'un beau bleu intense et nourri; elle est en petits morceaux de même forme. L'extérieur de chaque fragment est d'un bleu plus pâle que l'intérieur, dont la

B j

Figura 13. Dos primeras páginas del artículo publicado por Chaptal en la revista *Annales de Chimie* (n.º 70) en el que describe los resultados de los análisis realizados sobre siete muestras de colores procedentes del yacimiento arqueológico de Pompeya.



VIII. *Some experiments and observations on the colours used in painting by the Ancients.* By Sir Humphry Davy, LL.D. F.R.S.

Read February 29, 1815.

I. Introduction.

THE importance the Greeks attached to pictures, the estimation in which their great painters were held, the high prices paid for their most celebrated productions, and the emulation existing between different states with regard to the possession of them, prove that painting was one of the arts most cultivated in ancient Greece; the mutilated remains of the Greek statues, notwithstanding the efforts of modern artists during three centuries of civilization, are still contemplated as the models of perfection in sculpture, and we have no reason for supposing an inferior degree of excellence in the sister art, amongst a people to whom genius and taste were a kind of birthright, and who possessed a perception, which seemed almost instinctive, of the dignified, the beautiful, and the sublime.

The works of the great masters of Greece are unfortunately entirely lost. They disappeared from their native country during the wars waged by the Romans with the successors of Alexander, and the later Greek republics; and were destroyed either by accident, by time, or by barbarian conquerors at the period of the decline and fall of the Roman Empire.

The subjects of many of these pictures are described in MDCCXCV.

O

98 Sir HUMPHRY DAVY's experiments and observations

ancient authors, and some idea of the manner and style of the Greek artists may be gained from the designs on the vases, improperly called Etruscan, which were executed by artists of Magna Græcia, and many of which are probably copies from celebrated works; and some faint notion of their execution and colouring may be gained from the paintings in fresco found at Rome, Herculaneum, and Pompeii.

These paintings, it is true, are not properly Greek, yet whatever may be said of the early existence of painting in Italy as a naive art, we are certain that at the period when Rome was the metropolis of the world, the fine arts were cultivated in that city exclusively by Greek artists, or by artists of the Greek schools. By comparing the descriptions of VITRUVIUS* and PLINY with those of THEOPHRASTUS,† we learn that the same materials for colouring were employed at Rome and at Athens; and of thirty great painters that Pliny mentions whose works were known to the Romans, two only are expressly mentioned as born in Italy, and the rest were Greeks. Ornamental fresco painting was indeed generally exercised by inferior artists; and the designs on the walls of the houses of Herculaneum and Pompeii, towns of the third or fourth order, can hardly be supposed to offer fair specimens of excellence, even in this department of the art: but in Rome, in the time of her full glory, and in the ornaments of the imperial palace of the first Caesars, all the resources of the distinguished artists of that age were probably employed. PLINY names CORNELIUS PONTUS and ACRISIUS PRISCUS as the two artists of the greatest merit in his own time, and states that they painted the Temple of Honour and Virtue,‡ "Imperatorii

* De Architectura, lib. vii. cap. 5.

† Phil. Nat. Hist. lib. ix. cap. 27.

‡ De Legationibus.

Figura 14. Sir Humphry Davy (1778-1829) (Químico británico) y las dos primeras páginas de su artículo publicado en la revista *Philosophical Transactions* (n.º 105) en el que describe los análisis realizados sobre muestras de pigmentos procedentes del yacimiento arqueológico de Pompeya.

que había distintas teorías en cuanto a su origen; para algunos era un pigmento de origen natural procedente de las laderas del Vesubio, mientras que otros le atribuían un origen artificial. Una de las aportaciones más clarificadoras es la del botánico francés A. D. Fougueroix de Bondaroy (1732-1789) que publica un interesante trabajo titulado "Memoire sur le giallolino ou jaune de Naples" en *Histoire de l'Academie Royale des Sciences*. En esta memoria discute la falta de acuerdo existente entre los distintos autores que hablan del pigmento y al que atribuyen orígenes y composiciones variadas. Finalmente, tras la realización de distintos ensayos físicos y químicos, establece que es de origen artificial y plantea la posibilidad de que esté constituido por plomo y antimonio (FOUGUEROUX DE BONDAROY, 1766, 1769).

Siglo XIX y la producción industrial de materiales pictóricos

Como ya se ha comentado, a lo largo del siglo XVIII se logró el aislamiento de numerosos elementos químicos, lo que daría lugar a la producción de nuevos pigmentos a principios del siglo XIX. Parece ser que el cromato de plomo de origen sintético fue obtenido alrededor de 1800 y en 1804 Berthollet y Vauquelin sugieren su uso como pigmento. Poco después, en 1809, Vauquelin publica en el número LXX de *Annales de Chimie* su forma de preparación y propiedades. En este artículo titulado "Mémoire sur la meilleure méthode pour décomposer le crómate de fer, obtenir l'oxide de chrôme, préparer l'acide chrômique, et sur quelques combinaisons de ce dernier" explica los métodos de obtención de diferentes pigmentos de plomo (fig. 11b); respecto al cromato de plomo indica que pueden obtenerse distintas tonalidades dependiendo de las condiciones de preparación, pudiendo ser amarillo limón, naranja o rojo (VAUQUELIN, 1809). Sin embargo, a pesar de sus buenas características como pigmento presentaba el gran inconveniente de su precio, dado que la única fuente del mineral de cromo hasta entonces conocida se encontraba en Siberia. Pero esta situación cambió a raíz del descubrimiento, en 1799, de yacimientos del mineral cromita (FeCr_2O_4) en la región de Var en Francia (CASASECA, 1831: 114) y, poco después (1820) en el norte de América, desde donde se importaba el mineral a la industria que el fabricante de pigmentos Bollman (1769-1821) estableció en el sur de Londres a orillas del Támesis. En esta fábrica, Bollman inició la producción del pigmento entre 1814 y 1816 (HARLEY, 1982: 101-102).

Volviendo al artículo de Vauquelin publicado en *Annales de Chimie* en 1809, en este trabajo su autor menciona otro pigmento de cromo, en este caso de color verde opaco, que se obtenía por calentamiento del cromato de potasio (K_2CrO_4) previamente obtenido a partir de la cromita (FeCrO_4). Se trata del óxido de cromo(III) (Cr_2O_3), sustancia de gran estabilidad que era muy apreciada en el campo de la cerámica, pero que no despertó demasiado interés entre los pintores por ser excesivamente opaco. En 1838 el fabricante de colores parisino Pannetier, con la colaboración de su ayudante Binet, desarrolla un proceso que convierte el óxido de cromo de color verde opaco, en un verde más intenso, frío y ligeramente transparente, al que llamó verde esmeralda¹². Pannetier mantuvo en secreto el sistema y, además, el producto que suministraba era caro. Años después este problema es solventado gracias a Charles E. T. Guignet, fabricante de pinturas francés que, en 1859 patenta un proceso por el que se obtiene óxido de cromo(III) hidratado ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); este producto es bautizado como verde de Guignet, aunque en Inglaterra se conocía como verde viridian (CHURCH, 1901: 194-195). El sistema desarrollado por Guignet era más simple que el de Patennier, lo que proporcionaba un pigmento más asequible económicamente. Fue muy apreciado por los pintores impresionistas, como Cezanne, y pronto reemplaza al verde Schweinfurt, otro pigmento de color verde y muy tóxico, del que hablaremos a continuación.

El verde Schweinfurt, también conocido como verde de París y verde esmeralda es un acetato arsenito de cobre(II) $[\text{Cu}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{AsO}_2)_2]$. Fue fabricado por primera vez en 1814 por Wilhelm Sattler, fabricante de pinturas de Schweinfurt (Alemania), con la colaboración del farmacéutico Friedrich Russ. Lo comercializaron bajo el nombre de verde Schweinfurt y durante un tiempo (1814-1822) mantuvieron en secreto su proceso de obtención¹³. Otro responsable de la preparación de este pigmento fue el químico vienés Ignaz von Mitis, al que también se atribuye su obtención entre 1798 y 1812. Lo produjo en su fábrica de productos químicos en 1814 y lo comercializó como "Mitis green", aunque existen dudas de que esta denominación corresponda realmente al verde Schweinfurt o bien se refiera al verde Scheel. Este último ya había sido sintetizado varias décadas antes, en 1775, por Scheele y responde a la composición del arsenito de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{HAsO}_3)_2]$ (FIEDLER, BAYARD, 1997).

¹² La denominación de verde esmeralda también se asigna al acetato arsenito de cobre (II) o verde Schweinfurt.

¹³ Para su preparación partían de verdigrís y un compuesto de arsénico.



42

Figura 15 a) Friedrich Stromeyer (1776-1835) (Químico alemán). Responsable del descubrimiento del cadmio y de la síntesis del amarillo de cadmio; b) Louis-Jacques Thénard (1777-1857) (Químico francés). Logra sintetizar el azul de cobalto, también conocido como azul de Thénard.

Ambos, además de ser usados como pigmentos artísticos, también fueron empleados en la fabricación de papeles pintados utilizados en la decoración de paredes. Sin embargo, pronto fue conocido su carácter venenoso, originado por su contenido en arsénico en forma de arsenito (AsO_3^{3-}); característica que, por otra parte, favoreció su empleo para la eliminación de plagas de insectos. No obstante en seguida resultó evidente que su toxicidad también suponía un riesgo importante para los empleados de las fábricas que se dedicaban a su producción, así como para la población en general. Los papeles pintados de baja calidad desprendían fácilmente el pigmento en forma pulverulenta; además, en ambientes húmedos se favorecía el crecimiento de microorganismos (hongos), que se alimentaban del papel (celulosa) y del adhesivo (almidón, cola animal) empleado en la aplicación de estos papeles. En su proceso metabólico, los hongos transforman el arsenito (AsO_3^{3-}) en trimetilarsina [$\text{As}(\text{CH}_3)_3$] (gas letal) que expulsaban al ambiente (CASTILLO RODRÍGUEZ, 2007: 204).

En 1817 el químico alemán Friedrich Stromeyer (1776-1835) (fig. 15a), alumno de Vauquelin, descubre

el cadmio. Stromeyer se dedicaba a la preparación de productos químicos para uso medicinal y en el desarrollo de estas actividades descubre el cadmio. Este descubrimiento se produce cuando está trabajando con calamina (ZnCO_3) con el objetivo de fabricar blanco de cinc (ZnO), sustancia que debido a su carácter antiséptico era utilizado para la preparación de medicamentos. Casualmente, ciertas partidas del mineral calamina contenían trazas de un nuevo elemento químico que Stromeyer es capaz de detectar e identificar y al que denomina cadmio, en honor a la calamina, mineral que en griego se conoce como *kadmeia*. Inmediatamente después, sintetiza el amarillo de cadmio (CdS) y en 1818 sugiere su uso como pigmento. Este hallazgo es publicado por su autor ese mismo año en el volumen 60 de la revista *Annalen der Physik* con el título "Ueber das Kadmium"; al año siguiente publica la versión inglesa "New details respecting cadmium" en el volumen 14 de la revista *Annals of Philosophy*. Sin embargo, su comercialización a gran escala se inicia mucho más tarde, en 1846. Uno de sus inconvenientes era su elevado precio, razón por la cual pronto fueron introducidas ciertas variantes que disminuían sus costes



Figura 16. Jean Baptiste Guimet (1785-1871) (Químico francés). Logra sintetizar un pigmento azul de la misma composición y propiedades que el azul lapislázuli o azul ultramar natural. Este nuevo pigmento es el azul ultramar sintético.

de producción, haciéndolo más asequible a los pintores. El resultado fue el pigmento conocido como litopón – amarillo de cadmio, variedad del amarillo de cadmio que se obtiene por coprecipitación del sulfuro de cadmio(II) y el sulfato de bario (BaSO_4) y que fue introducido en 1927 (EASTAUGH, *et al.*, 2004: 72-73).

La escasa variedad de pigmentos azules existentes en el siglo XIX, unido al elevado precio del azul ultramar natural (azul lapislázuli), llevó al gobierno de Napoleón a la búsqueda de un nuevo pigmento que supiera las necesidades del mercado. Chaptal en su calidad de Ministro de Comercio y Manufacturas encarga al químico Louis-Jacques Thénard (fig. 15b) la preparación de un pigmento azul de características similares a las del ultramar natural (DELAMARE, 2007: 236-237). Thénard (1777-1857) había

iniciado su formación como ayudante de laboratorio de Vauquelin, al que finalmente sucede como titular de la Cátedra de química del Colegio de Francia. Tras asumir el trabajo encomendado por Chaptal, averiguó que los alfareros de Sèvres utilizaban sales de cobalto para lograr sus esmaltes azules. Por otra parte, también tuvo conocimiento de que el cobalto era el elemento responsable del color azul del esmalte de cobalto medieval; hecho que ya había sido constatado por el químico sueco Brandt a principios del siglo XVIII. Partiendo de todos estos datos, en el año 1802 Thénard logra sintetizar un compuesto de color azul a partir de la calcinación de una mezcla de sales de cobalto (fosfatos o arseniatos de cobalto) y alúmina. Se trataba de un aluminato de cobalto que se comercializó como azul Thénard o azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y que pronto fue empleado como pigmento. Thénard publica su procedimiento de obtención en el volumen XV de *Journal des mines* con el título “Sur les couleurs, suivies d’un procédé pour préparer une couleur bleue aussi belle que l’outremer”. La síntesis de este pigmento aportó grandes beneficios económicos a su descubridor.

Otro pigmento de cobalto producido industrialmente en el siglo XIX fue el verde de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$). Según Laurie esta producción se inicia en 1835 (LAURIE, 1914: 16-17). En realidad este pigmento ya había sido sintetizado por el químico sueco Rinmann muchas décadas antes, en 1780, sin embargo, su producción industrial no fue posible hasta que la fabricación del óxido de cinc (ZnO) estuvo lo suficientemente desarrollada, puesto que éste era uno de los compuestos de los que había que partir para lograr la obtención de este nuevo pigmento. Así, una de sus formas de elaboración es por adición de una solución de una sal de cobalto, por ejemplo de nitrato de cobalto (II), a una pasta de óxido de cinc y agua. Una vez seca, la mezcla se calcina y se obtiene el pigmento. Se caracteriza por su bajo poder cubriente y su estabilidad (CHURCH, 1901: 196).

A pesar del beneficio que supuso para los pintores la síntesis del azul de cobalto, sus características no igualaban las del azul lapislázuli, por lo que seguía sin resolverse la búsqueda de un sustituto para este último. La escasez de la piedra de lapislázuli, unida a la complejidad del proceso asociada a su tratamiento de purificación para obtener un pigmento de calidad (SAN ANDRÉS, SANCHÓ, DE LA ROJA, 2010), llevaron a que a finales del siglo XVIII alcanzara unos precios realmente prohibitivos (3.000-5.000 francos/lb). Esta circunstancia propició la necesidad de sintetizar un pigmento de características similares, pero más económico. El objetivo fue felizmente alcanzado, pero tuvo una serie de antecedentes que establecieron

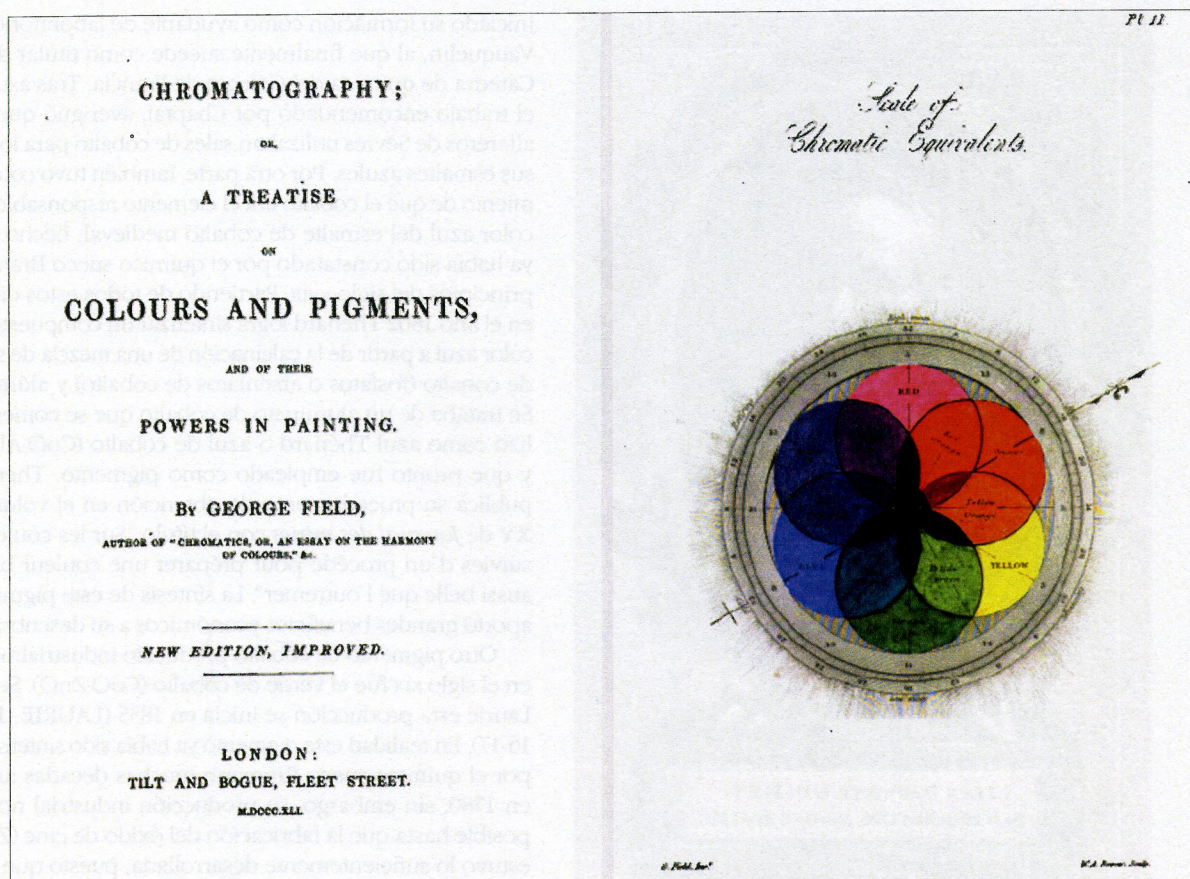


Figura 17. *Chromatography or Treatise on Colours and Pigments and theirs Powers and Pigments in Paintings* de George Field (edición de 1841) y lámina correspondiente a la escala cromática incluida en esta edición.

las pautas necesarias para este logro, razón por la cual merecen ser mencionadas.

Para ello es necesario remontarse al siglo XVIII, concretamente al viaje que el poeta, novelista, dramaturgo y científico alemán J. W. von Goethe (1749-1832) realiza a Italia. Este viaje duró desde 1786 a 1788 y durante este tiempo su protagonista fue escribiendo sus múltiples experiencias, que después quedaron recogidas en su obra *"Italienische Reise"* (*Viaje a Italia*). En 1787, año en el que recorre Sicilia, se percata de la existencia de unos depósitos de color azul formados en las paredes de unos hornos de cal ubicados cerca de Palermo. Señala, además, que una vez extraídos se utilizaban en la zona como sustituto del lapislázuli, para la realización de trabajos relacionados con las artes decorativas; sin embargo, no menciona que fueran molidas y utilizadas como pigmento. En 1806 Clément y Desormes analizan el ultramar natural

con el siguiente resultado: SiO_2 : 35,8, Al_2O_3 : 34,5, Na_2CO_3 : 23,2, S: 3,1, CaCO_3 : 3,1. Años más tarde, en 1814 Tassaert encuentra nuevamente depósitos azules en hornos de sosa de la fábrica de vidrio de Saint Gobin (Francia). Estas muestras son analizadas por Vauquelin, que constata que tienen la misma composición que el ultramar natural; estos resultados son publicados por Vauquelin ese mismo año (1814) en el número LXXXIX de la revista *Annales de Chimie* con el título "Note sur une couleur bleu artificielle analogue à l'outremer". En 1824 la *Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale* ofrece un premio de 6.000 francos a quien desarrolle un sistema de obtención de ultramar artificial, tal que permita un precio de venta máximo de 300 francos/kg.

Se inician los primeros intentos para prepararlo artificialmente y el premio es logrado por el químico francés Jean Baptiste Guimet el 4 de febrero de 1828. Guimet

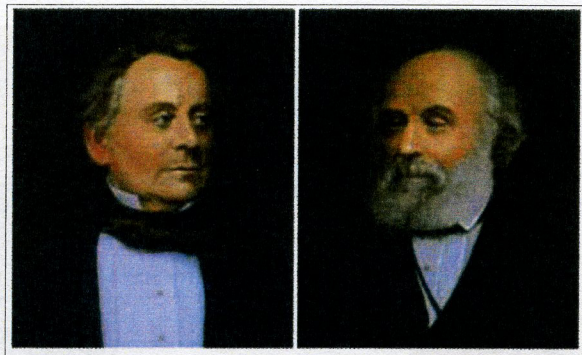


Figura 18. William Winsor (químico) y Henry Newton (pintor artístico) socios fundadores de la empresa Winsor & Newton creada en 1832.

(1785-1871) (fig. 16) se había formado en la Escuela Politécnica de París, ocupó cargos en la administración y en 1824 funda una fábrica dedicada a la producción de blanco de plomo. El método que desarrolla para la obtención del azul ultramar se conoce como Proceso indirecto, debido a que los compuestos de los que partía (caolín, carbonato o sulfato de sodio, azufre y carbón) se calentaban en dos etapas; la primera a 800° C, en ausencia de aire, y la segunda a 45° C y en atmósfera oxidante (con aireación). El 22 de Marzo de 1828 el alemán Christian Gmelin da a conocer el llamado Proceso directo; en este caso el producto final se obtiene en una sola etapa de calentamiento. Para la explotación de su hallazgo Guimet funda la primera fábrica de azul ultramar cerca de Lyon en 1831. Simultáneamente se inicia la fabricación del pigmento en Alemania y años más tarde en Inglaterra, Bélgica Austria y EEUU (PLESTER, 1993; LEWIS, 1988: 367-374; DELAMARE, 2007: 251-270).

No cabe duda de que este descubrimiento supuso una gran aportación dentro de la variedad de pigmentos artísticos hasta entonces disponibles. No obstante, hay que señalar que sólo una pequeña parte de la producción fue destinada a su uso con fines artísticos, circunstancia que también se da en la actualidad. En realidad sus usos se centran principalmente en el campo industrial, siendo muy importante su empleo como blanqueador óptico, aplicación, que por otra parte, ya fue explotada por Guimet (DELAMARE, GINEAU, 2000: 85).

Como ya se ha ido apuntando en los párrafos anteriores, a lo largo del siglo XIX surgen importantes fabricantes de materiales pictóricos. Además de los ya nombrados, es necesario mencionar a George Field (1777-1854) cuyos pigmentos y colorantes fueron muy apreciados por los

artistas de la época. Field tuvo, además, una interesante producción literaria que fue muy valorada por sus contemporáneos. Escribió un tratado sobre el color y los pigmentos titulado *Chromatography or Treatise on Colours and Pigments and theirs Powers and Pigments in Paintings* (fig. 17). La primera edición data de 1835, pero su gran éxito dio lugar a su reedición y ampliación en 1841, 1869 y 1885. De la lectura de este texto se comprende la razón de su éxito (FIELD, 1841). A lo largo de sus XXV capítulos su autor revisa el uso de los pigmentos a lo largo de la Historia, las distintas formas de expresar el color, los factores de tipo físico responsables del color de los pigmentos y sus mezclas y las propiedades generales de éstos. Dedicar varios capítulos a la descripción de los distintos pigmentos, tanto los más antiguos como los más modernos. También describe los distintos aglutinantes y barnices. Curiosamente, dedica el último capítulo de su libro a los procesos de limpieza de pinturas y a tratamientos de restauración. Otro interesante trabajo de Field es un texto manuscrito conocido como *Practical Journal 1809* que actualmente se conserva en el Courtland Institute y en el que se recogen las pruebas de los diferentes pigmentos que fabrica con anotaciones referidas a sus características (HARLEY, 1975). Este texto manuscrito contiene 276 muestras de pigmentos aplicados con acuarela; la mayoría están acompañadas de una pequeña explicación referida a su origen, composición y permanencia cuando son aglutinados con óleo o con goma. También contiene información relacionada con los suministradores de colores y los artistas que trabajan en Inglaterra a principios del siglo XIX.

Igualmente, hay que destacar la creación, en 1832, de la empresa inglesa Winsor & Newton surgida de la asociación de un químico (William Winsor) y un pintor (Henry Newton) (fig. 18). Esta empresa que, desde su nacimiento, ha gozado del máximo prestigio como fabricante y suministrador de materiales artísticos, es otro claro ejemplo de la estrecha relación que en el siglo XIX se estableció entre los avances aportados por la química y su aplicación práctica en la resolución de las necesidades planteadas por los artistas plásticos.

Otra interesante aportación de los científicos del siglo XIX está en torno a las teorías del color y sus mezclas. Aunque, en realidad, estas teorías tienen sus orígenes en los estudios de Newton (1643-1723) sobre la refracción de la luz, no es hasta este siglo cuando se plantean los primeros modelos de color. Estos modelos son círculos cromáticos en los que se recogen los colores primarios (azul, verde y rojo) y los secundarios (amarillo, magenta

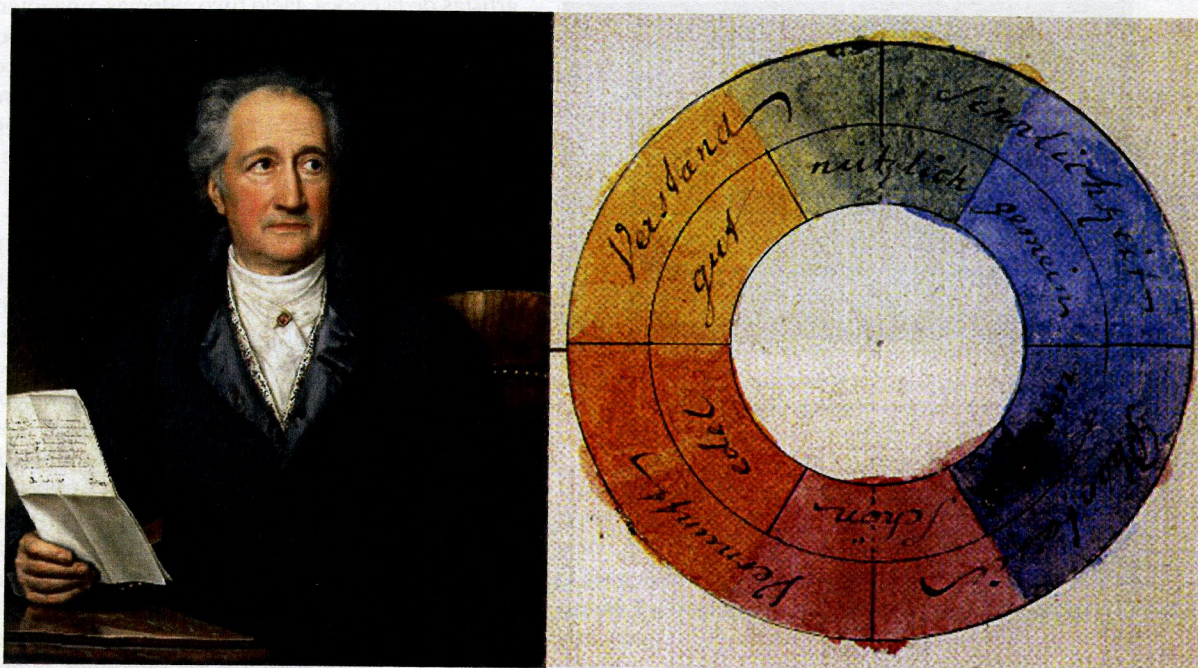


Figura 19. Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832), novelista, dramaturgo y científico alemán y su círculo cromático que fue publicado en 1810 dentro del contexto de su libro *Teoría de los Colores*.

46



Figura 20. Michel Eugène Chevreul (1786-1889) (Químico francés) y su círculo cromático que resultó de gran ayuda para los tintoreros y los artistas.

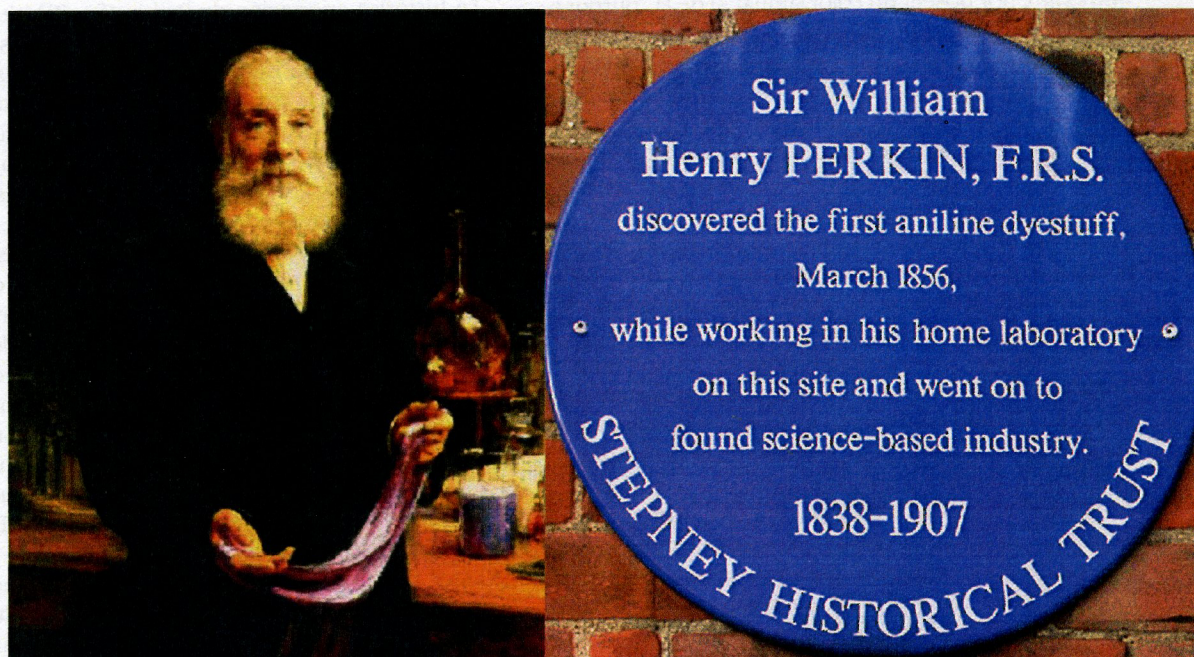


Figura 21. William Perkin (1838-1907). Químico británico responsable de la síntesis del primer colorante de origen sintético obtenido a partir del alquitrán de hulla. Placa conmemorativa de la síntesis del primer colorante obtenido a partir de la anilina (Cable Street / London, fotografiada por Richard Allen).

y cian) dispuestos alternativamente. J. W. von Goethe en su libro publicado en el año 1810 *Zur Farbenlehre* (*Teoría de los Colores*) presenta su propuesta de círculo cromático (fig. 19). Este primer modelo es posteriormente mejorado por Chevreul.

Michel Eugène Chevreul (1786-1889) es otra de las figuras más interesantes de la historia de la química. Fue uno de los pioneros en el estudio de los compuestos orgánicos y, además, ocupó cargos técnicos de responsabilidad entre los que se destaca su nombramiento como director de la Manufactura Real de los Gobelinos en 1824. Sus amplios conocimientos sobre el color y las técnicas de tinción fueron de gran ayuda para los pintores de cartones de tapices; además, su círculo de color, con una gran riqueza de matices, facilitó el trabajo de los tintoreros y también el de los artistas (fig. 20). Sus aportaciones quedaron recogidas en numerosas publicaciones entre las que se pueden destacar: "Leçon de chimie appliquée a la teinture" (1829), "De la loi du contraste simultané des couleurs" (1839), "Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels à l'aide des cercles chromatiques" (1864).

A medida que se avanza en el siglo XIX se van introduciendo notables mejoras científicas y tecnológicas que llevan a la industrialización de los procesos de obtención

de una gran variedad de productos y materiales. Una de las industrias más importantes era la industria textil y, como ha quedado reflejado a lo largo de este capítulo, una de las tareas de los químicos giraba en torno a la mejora de los procesos de tinción. Sin embargo, todavía estaba sin resolver las cuestiones relacionadas con la sustitución de los colorantes de origen natural (caros y a veces poco accesibles) por otros de origen sintético. Los primeros esfuerzos estuvieron dirigidos a conocer los principios colorantes de las plantas y maderas tintóreas, siendo Chevreul uno de los químicos más habilidosos en esta tarea. Otros intentos iban dirigidos a obtener colorantes sintéticos partiendo de sustancias de origen natural. Para hablar de estas primeras indagaciones hay que retroceder al siglo XVIII y hacer nuevamente referencia a las aportaciones de Scheele que, en 1776, comprueba que la reacción entre el ácido úrico y el ácido nítrico proporciona un compuesto rojizo que tiñe la piel de color rojo y al que llamó ácido purpúrico. Años más tarde, en 1818, Proust obtiene el derivado amoniacal del ácido purpúrico y demuestra que, con la ayuda de ciertos mordientes, puede ser utilizado para la tinción de distintos tipos de fibras (lana, seda y algodón). El producto obtenido por Proust recibió el nombre de

muréxido, por poseer un color similar al de la "púrpura de Tiro" colorante natural extraído del molusco *murex*. Sin embargo, a pesar de su origen sintético resultaba poco accesible, debido a la difícil extracción del ácido úrico de la orina de los mamíferos. Este problema se pudo solucionar aprovechando las importantes cantidades de guano que, en 1835, se empezaron a exportar a Europa desde Perú para su empleo como abono; el guano exportado con esta finalidad supuso, al mismo tiempo, una fuente de suministro de ácido úrico. Esta circunstancia favoreció la producción industrial de *muréxido* (CARR, 1995: 278).

Sin embargo, la verdadera historia de los colorantes sintéticos tiene su origen en el aprovechamiento del alquitrán de hulla, sustancia asociada a la obtención del gas del alumbrado. El incremento de la demanda de este último, llevaba consigo un aumento considerable en la producción del alquitrán de hulla, sustancia de aspecto poco atractivo, puesto que se trata de un líquido viscoso de color negruzco, que tenía unas aplicaciones muy limitadas. Sin embargo, su composición, a base de una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos, fenoles y compuestos orgánicos nitrogenados, demostró ser una fuente de producción de colorantes sintéticos de intensos colores, cuya fabricación dio lugar al nacimiento de la Industria Química de los Colorantes.

Pero como ocurre con todos los hallazgos revolucionarios, la obtención de los colorantes sintéticos a partir del alquitrán también tiene su propia historia. Esta se inicia en la década de los cuarenta del siglo XIX, cuando las investigaciones en torno a la composición del alquitrán de hulla ocupan a los químicos con el objetivo de sacar algún tipo de provecho de esta sustancia. Con esta finalidad el químico alemán August Wilhelm Hoffman (1818-1892) se traslada a Londres para ocupar el cargo de director del Royal College of Chemistry y con la tarea de aplicar los conocimientos que había adquirido sobre el alquitrán de hulla junto a J. Von Liebig en Giesen (Alemania). Mediante su destilación, Hoffman y su equipo de trabajo lograron aislar una gran variedad de compuestos hidrocarbonados, a los que de manera general llamaron "aromáticos" por su intenso olor. Estos compuestos tuvieron aplicaciones muy variadas, tales como: disolventes (benceno, tolueno, xileno), desinfectantes (fenol) y especialmente como precursores para la fabricación de colorantes. Sin embargo, esta última aplicación, surgió de una manera que puede ser considerada un tanto accidental y cuyo primer protagonista fue el químico inglés William Perkin (1838-1907), discípulo y ayudante de Hoffman.

La histórica aportación de Perkin (fig. 21), tiene su origen en la búsqueda de un sistema de síntesis de la quinina a partir de derivados del alquitrán de hulla. Este interés radicaba en la creciente demanda de esta sustancia como remedio curativo del paludismo (o malaria). Este compuesto, de origen natural, era extraído de la corteza del quino, árbol que se cultivaba en Hispano América y cuyo precio era cada vez más elevado. Hoffman encomendó a Perkin la obtención de un sustituto de la quinina, a partir de anilina, compuesto que a su vez es derivado del benceno. Con este objetivo en mente, Perkin hizo reaccionar la alitoluidina, derivado del tolueno, con dicromato potásico, y obtuvo una pasta de color marrón-rojizo que, evidentemente no era la quinina¹⁴; sin embargo, este aparente fracaso, rápidamente llamó su atención por lo que abandonó el trabajo sobre el medicamento y centró sus esfuerzos en investigar el producto al que había llegado. En un segundo intento, parte de anilina y obtiene una pasta de color negruzco, que al ser tratada con alcohol, se disuelve parcialmente proporcionando una disolución de color púrpura. El producto sólido aislado, al que nombra como aniline purple (anilina púrpura o malva), demostró tener una gran capacidad colorante sobre las fibras de seda. Estos hechos ocurrieron en 1856 y ese mismo año Perkin patenta su descubrimiento. Su carácter emprendedor le lleva a abandonar su carrera académica en el Royal College of Chemistry e iniciar una aventura empresarial dirigida a la fabricación de colorantes sintéticos. Sus esfuerzos no sólo se centran en mejorar las reacciones de síntesis del malva a partir del alquitrán de hulla, sino que también tuvieron como objetivo preparar mordientes que mejoraran los procesos de tinción del algodón y la lana.

Lo descrito en los párrafos anteriores constituye la primera parte de la apasionante historia en torno a la síntesis y comercialización de nuevos colorantes y pigmentos orgánicos. Respecto a los segundos, a modo de ejemplo, se pueden mencionar el azul y verde ftalocianina y el pigmento Hansa (azocompuesto), entre otros muchos. La aparición de estos nuevos materiales se produce en el siglo XX.

Aportaciones de la química del siglo XX

La revisión de los nuevos materiales surgidos en el siglo XX merece un capítulo independiente, tanto por su

¹⁴ La quinina es una sustancia de color blanco y aspecto cristalino.

variedad como por los avances químicos y tecnológicos asociados a su síntesis, procesamiento y comercialización. Dentro de esta amplia diversidad se incluyen: aglutinantes, soportes y barnices, además de pigmentos y colorantes. No obstante, no podemos terminar este capítulo dedicado a las aportaciones de la química moderna al campo de las artes pictóricas, sin hacer una breve referencia a dos importantes pigmentos sintetizados en el siglo xx, el rojo de cadmio y el blanco de titanio, que sustituyeron a otros dos importantes pigmentos históricos, el bermellón y el blanco de plomo, respectivamente.

El rojo de cadmio puede considerarse un derivado del amarillo de cadmio. Hay que señalar que existen distintas variantes de sulfuro de cadmio que permiten abarcar diferentes tonalidades dentro del rango del amarillo al rojo. Estas variantes se obtienen mediante sustitución de iones sulfuro por iones seleniuro¹⁵, de manera que el compuesto final sería un sulfuro seleniuro de cadmio [Cd(S,Se)]. El rojo de cadmio responde a esta composición y fue comercializado en 1910, aunque existe una patente que data de 1892 en la que es mencionado este tipo de pigmento (EASTAUGH *et al.*, 2004: 70-72).

La obtención del blanco de titanio (TiO₂) está asociada a los avances tecnológicos logrados en la industria química del siglo xx. Se trata de un pigmento de gran poder cubriente, no tóxico, con buenas características como pigmento artístico y, además, un coste razonable. El elemento titanio del que deriva fue descubierto de forma independiente por W. Gregor (1791) y M.H. Klaporth (1795) y, a escala de laboratorio, el dióxido de titanio fue preparado durante muchos años. Sin embargo, los productos obtenidos no reunían las propiedades adecuadas para su uso como pigmento. Hay que esperar a principios del siglo xx para que se desarrolle un sistema que permite su obtención a partir de la ilmenita (FeTiO₃). Después de varios intentos, finalmente en 1913 se patenta un método por el que se produce mediante la sulfatación y calcinación de este mineral. Al año siguiente se inicia su producción a escala industrial y en 1916 se funda la Compañía Titan A/S. Existen dos variedades de blanco de titanio que son utilizados como pigmento: anatasa y rutilo. La producción comercial del blanco de titanio, variedad anatasa, con una buena calidad de pigmento artístico

se inicia en Francia en 1923, mientras que la variedad rutilo se empieza a producir en Alemania en 1938. Las excepcionales características de este pigmento han eclipsado a los restantes pigmentos blancos. Actualmente tiene múltiples aplicaciones en el ámbito artístico y se encuentra en materiales como por ejemplo: tintas, pasteles, lacas, pinturas al óleo, al agua y sintéticas. También tiene numerosas aplicaciones industriales (LEWIS, 1988: 1-42).

A lo largo del siglo xx se han sintetizado una gran variedad de pigmentos (orgánicos e inorgánicos) y colorantes. La revisión de las circunstancias que han rodeado su obtención, comercialización y usos, es igualmente interesante, pero merece ser objeto de un estudio independiente.

Bibliografía

- ARAGÓN DE LA CRUZ, F. (2004): *Historia de la Química*, Síntesis, Madrid.
- BALL, P. (2001): *La invención del color*, Turner, Madrid.
- BARTOLL, J. (2008): "The early use of Prussian blue in paintings", en *Proceedings 9th International Conference on NDT of Art*, <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/029bartoll.pdf> [Último acceso on line (4/10/2010)].
- BARTOLL, J.; JACKISCH, B.; MOST, M.; WENDERS DE CALISSE, E., y MARTIN VOGTHERR, CH. (2007): "Early Prussian Blue. Blue and green pigments in the paintings by Watteau, Lancret and Pater in the collection of Frederick II of Prussia", *Techné*, 25, pp. 39-46.
- BERRIE, B. H. (1997): "Prussian Blue", en E. W. Fitzhugh (ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 3, Oxford University Press, Oxford, pp. 191-217.
- BERTOMEU SÁNCHEZ, J. R., y GARCÍA BELMAR, A. (2006): *La Revolución Química. Entre la Historia y la Memoria*, Ed. Universitat de Valencia, Valencia.
- BORDINI, S. (1995): *Materia e imagen. Fuentes sobre las técnicas de la pintura*, Ediciones del Serbal, Barcelona.
- CARR, C. M. (1995): *Chemistry of the Textiles Industry*, Blackie Academic & Professional, Glasgow.

¹⁵ Otras variedades se obtienen por sustitución del catión cadmio por otros cationes, tales como cinc [(Cd,Zn)S] o mercurio [(Cd,Hg)S].

CASASECA, J. L. (1831): *El propagador de conocimientos útiles*, Imprenta de D. E. Alvarez, Madrid.

CASTILLO RODRÍGUEZ, F. (coord.) (2007): *Biología Ambiental*, Tébar, Madrid.

CHAPTAL, J. A. (1809): "Sur quelques couleurs trouvées a Pompeia", *Annales de Chimie*, 70, pp. 22-30.

CHURCH, A. H. (1901): *The Chemistry of Paints and Painting* (1.^a ed. 1890), Seeley and Co., London.

DAVY, H. (1815): "Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 105, pp. 97-124.

DELAMARE, F. (2007): *Bleus en poudres. De l'Art à l'Industrie 5000 ans d'innovations*, Mines Paris Tech Les Presses, Paris.

DELAMARE, F., y GINEAU, B. (2000): *Los Colores. Historia de los Pigmentos y Colorantes*, Editorial BSA, Barcelona.

EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T., y SIDDALL, R. (2004): *Pigment Compendium. A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier, Oxford.

EASTLAKE, C. L. (1960): *Methods and materials of painting of the great schools and masters* [1.^a ed. 1847, tit. orig. *Materials for a History of Oil Paintings*], Dover Publications, New York.

FIEDLER, I., y BAYARD, M. A. (1997): "Emerald Green and Scheele's Green", en E. W. Fitzhugh (ed.): *Artist's Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, v. 3, Oxford University Press, pp. 219-271.

FIELD, G. (1841): *Chromatography or a Treatise on Colours and Pigments and of their Powers in Painting* (new edition improved), Tilt and Bogue, London.

FOUGUEROUX DE BONDAROY, A. D. (1766, 1769): "Memoire sur le giallolino ou jaune de Naples" en *Histoire de l'Academie Royale des Sciences*, Imprimerie Royale, Paris, pp. 303-314.

GAGO, R. (1984): "La enseñanza de la química en Madrid a finales del siglo XVIII", *Dynamis*, 4, pp. 277-300.

GARCÍA ASUERO, A. (2008): "Los halógenos, ¿materia mineral farmacéutica?", *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia*, 74, pp. 51-64.

GARCÍA BELMAR, A.; BERTOMEU SÁNCHEZ, J. R. (2001): "Pedro Gutierrez Bueno (1745-1822), los libros de texto y los nuevos públicos de la química en el último tercio del siglo XVIII", *Dynamis. Acta Hispanica and Medicinae Scientiarumque Historiam Illustrandam*, 21, pp. 351-374.

GARCÍA BELMAR, A., y BERTOMEU SÁNCHEZ, J. R. (2001): "Viajes a Francia para el estudio de la química, 1770 y 1833", *Asclepio*, v. LIII (1), pp. 95-139.

GARCÍA BELMAR, A., y BERTOMEU SÁNCHEZ, J. R. (1999): *Nombrar la materia. Una introducción histórica a la terminología química*, Ediciones del Serbal, Barcelona.

GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M., y BLASCO CASTIÑEYRA, S. (2012): "Industrial Development of Plastics and 20th Century Art: New Synergies", en *Technology and Interpretation – Reflecting the Artist's Process*, London. Archetype.

GETTENS, R. J., y STOUT, G. L. (1966): *Painting Materials. A short Encyclopedia*, Dover Publications, New York.

GÓMEZ GONZÁLEZ, M. L. (1998): *La Restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Cuadernos de Arte Cátedra, Instituto del Patrimonio Histórico Español, Madrid.

GONZÁLEZ GONZÁLEZ, F. (1999): "Publicaciones periódicas científicas (siglos XVII, XVIII y XIX): Fondos conservados en la biblioteca del Real Instituto y Observatorio de la Armada", *Cuadernos de Ilustración y Romanticismo*, 7, pp. 75-83.

HARLEY, R. D. (1975): "A nineteenth-century book of color samples", *Bulletin of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 15, pp. 49-54.

HARLEY, R. D. (1982): *Artists' Pigments c.1600- 1835*, Butterworths, London.

HOFENK DE GRAAFF, J. H. (2004): *The Colourful Past. Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyes-tuffs*, Archetype Publications, London. <http://www.npg.org>

org.uk/research/programmes/directory-of-suppliers.php [Último acceso 23/08/2010].

LAURIE, A. P. (1914): *The pigments and mediums of the old masters*, Macmillan and Co., London.

LEICESTER, H.M. (1967): *Panorama histórico de la Química*, Alhambra, Madrid

LEWIS, P. A. (ed.) (1988): *Pigment Handbook*, v. 1, Wiley Interscience, New York.

MACARRÓN, A. (2002): *Historia de la Conservación y Restauración: Desde la Antigüedad hasta el siglo xx*, Tecnos, Madrid.

MARTÍN ROJO, A. B., y PÉREZ PARIENTE, J. (2009): "La Historia de la Química a través de los libros conservados en bibliotecas españolas", *Anales de Química*, 105: 130-141.

MERRIFIELD, M. P. (1999): *Medieval and renaissance treatises on the arts of painting. Original texts with English translations* [1.^a ed. 1849], introd. y glos. de M. S. Alexander, Dover Publications, New York.

PARTINGTON, J. R. (1945): *Historia de la Química*, Espasa-Calpe, Madrid.

PLESTER, J. (1993): "Ultramarine blue, artificial", en A. Roy (ed.): *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, v. II, Oxford University Press, Oxford, pp. 55-65.

PORTELA, E., SOLER, A. (1992): "La química española del siglo xix", *Ayer*, 7, pp. 85-105.

SADOUN GOUPIL, M. (1974): "Science pure et science appliquée dans l'œuvre de Claude-Loius Berthollet", *Revue d'histoire des sciences*, 27, pp. 127-145.

SAN ANDRÉS MOYA, M., y GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S. (2008): "Patents as a source of documentation for studying art technology", en S. Kroustallis, J.H. Townsend, E. Bruquetas, A. Stijman, M. San Andrés (eds.): *Art Technology. Sources and Methods*, Archetype Publications, London, pp. 64-74.

SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J. M., y SANCHE, N. (2010): "Alquimia, Pigmentos y Colorantes Históricos", *Anales de Química*, 106, pp. 58-65.

SIN AUTOR (1710): "Notitia Coerulei Berolinensis nuper inventi", *Miscellania Berolinensia*, 1, pp. 377-378.

STAHL, G. E. (1731): *Experimenta, Observationes, Animadversiones*, CCC Numero, Chymicae et Physicae, Apud Ambrosius Haude, Berolini.

STILLMAN, J. M. (1960): *The Story of Alchemy and early Chemistry*, Dover Publications, New York.

SUAREZ, M. J. (1778): "Memoria V. Modo de hacer el Azul de Prusia ò de Berlín, y observaciones sobre su preparación: Examen chymico de este color, y mode de aplicarle à la Tintura", en *Memorias Instructivas y Curiosas sobre Agricultura, Comercio, Industria, Economía, Chymica, Botánica, Historia Natural, &c.*, vol. I, D. Pedro Marín, Madrid, pp. 137-182

VAUQUELIN, L. N. (1809): "Memoire sur le meilleure méthode pour décomposer le chrômate de fer, obtenir l'oxide de chrôme, préparer l'acide chrômique, et sur quelques combinaisons de ce dernier", *Annales de Chimie*, LXX, pp. 70-94.

WOODWARD, J. (1724-1725): "Preparatio coerulei prussiaci ex Germanica missa", *Philosophical Transactions*, 33, pp. 15-17.

